

Untersuchung alternativer Aluminiumoxid-Schlicker zur Herstellung von ox/ox CMCs

Abschlussarbeit im Rahmen eines
Abschlussprojektes, vorgelegt für die Ausbildung
zum Keramiktechniker von:

Julia Apel

Staatliche Fachschule für Keramiktechnik, Höhr-Grenzhausen

Schulleiter: Klaus Lehnhäuser

Betreuender Fachlehrer: Daniel Ganzer

Betreuender Firmenmitarbeiter: Nils Rahner

Kurzfassung

Der oxidkeramische Faserverbundwerkstoff WHIPOX besitzt sehr gute mechanische Eigenschaften. Allerdings ist die Herstellung des Matrixschlickers sehr zeit- und kostenintensiv, da die Rohstoffe im Anlieferungszustand nicht direkt verwendet werden können und vorher kalziniert und aufgemahlen werden müssen.

Ziel der Arbeit war die Herstellung und Evaluierung alternative Matrixschlicker auf Al_2O_3 -Basis für die Herstellung von WHIPOX. Dafür sollte verschiedene kommerziell erhältliche Ausgangspulver für die direkte Verarbeitung getestet und mit dem derzeitigen Standardmaterial verglichen werden.

Zur Verfügung standen vier Rohstoffe, drei Al_2O_3 -Pulver der Firma ALMATIS (CT530SG, CT1200SG und CT3000SG) und ein Al_2O_3 -Pulver der Firma Nabaltec (NO625-31), welche im Anlieferungszustand untersucht und anschließend über verschiedene Aufbereitungsverfahren zu Schlickern verarbeitet wurden. An den Matrixschlickern wurden Partikelgrößenanalysen, rheologische Untersuchungen, die Ermittlung der Brennschwindung und mikrostrukturelle Untersuchungen am REM durchgeführt.

Die Verwendbarkeit der Schlicker wurde im Wickelprozess getestet. Die so hergestellten Faserverbundwerkstoffe (CMC) wurden auf ihre physikalischen und mechanischen Eigenschaften, sowie die Brennschwindung untersucht.

Als geeignete Aufbereitungsmethoden haben sich sowohl der Taumelmischer als auch die Ringspaltkugelmühle herausgestellt. Mit allen Ausgangsmaterialien ließen sich gut verarbeitbare Schlicker herstellen. Die hergestellten CMCs auf Basis der Pulver CT3000SG, CT530SG und NO625-31 zeigten, abhängig vom Aufbereitungsverfahren, allesamt gute mechanische Eigenschaften mit Biegefestigkeiten um 240 MPa und E-Moduln zwischen 104 – 116 GPa. Dies entspricht etwa den mechanischen Eigenschaften des aktuellen WHIPOX Standardmaterials (245 MPa, 108 GPa). Alle drei Ausgangspulver sind vielversprechende Alternativen zum bisherigen Standardmaterial.

Inhalt

Kurzfassung.....	2
1. Einleitung	6
2. Grundlagen	7
2.1. Das Konzept von Faserverbundwerkstoffen.....	7
2.2. WHIPOX (Wound Highly Porous Oxide Composite)	9
2.2.1. Herstellungsverfahren	9
2.2.2. Eigenschaften.....	10
2.3. Rheologische Eigenschaften keramischer Suspensionen	10
3. Experimenteller Teil.....	13
3.1. Ausgangspulver.....	13
3.2. Schlickerherstellung.....	14
3.2.1. Planetenkugelmühle	14
3.2.2. Taumelmischer	17
3.2.3. Ringspaltkugelmühle	18
3.3. CMC-Herstellung.....	20
3.4. Charakterisierungsmethoden	21
3.4.1. Partikelgrößenanalyse	21
3.4.2. Rheologische Untersuchungen	22
3.4.3. Ermittlung der Brennschwindung der Matix	23
3.4.4. REM-Untersuchung.....	23
3.4.5. Dichte und offene Porosität	25
3.4.6. Bestimmung des Faservolumengehaltes	26
3.4.7. 3-Punkt-Biegeprüfung.....	27
3.4.8. Ermittlung der Brennschwindung an CMCs.....	28
4. Ergebnisse.....	30
4.1. Schlickerentwicklung	30
4.1.1. Partikelgrößen	30
4.1.2. Rheologie	32
4.1.3. REM.....	34
4.1.4. Brennschwindung Matrix.....	39
4.2. CMCs.....	40
4.2.1. Mechanische und physikalische Eigenschaften.....	40

4.2.2. Brennschwindung CMCs	41
5. Diskussion	43
5.1. Vergleich neuer Schlicker mit Standardschlicker.....	43
5.2. Vergleich der mechanischen Eigenschaften und Brennschwindung mit WHIPOX.	47
6. Zusammenfassung & Fazit	49
Abbildungsverzeichnis	51
Literaturverzeichnis	53

Danksagung

Ich möchte allen danken, die mich beim Anfertigen dieser Arbeit unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Nils Rahner für die professionelle Betreuung während des Abschlussprojektes, für die Unterstützung bei der Durchführung der praktischen Versuche, sowie für die fachlichen Ratschläge während der Versuche und der Niederschrift dieser Arbeit.

Bei Herrn Prof. Dr. Martin Schmücker und Herrn Dr. Michael Welter bedanke ich mich für die fachlichen Tipps und Ratschläge bei der schriftlichen Ausführung dieser Arbeit.

Für die praktische Umsetzung und Unterstützung bei der Herstellung der Schlicker und CMCs möchte ich mich bei Herrn Peter Herzog und Herrn Benjamin Henke bedanken.

Ich bedanke mich bei Herrn Ferdinand Flucht für die schnelle Durchführung der mechanischen Untersuchungen der CMCs.

Herrn Peter Mechnich danke ich für die Hilfe bei der Anfertigung der Proben für die Rasterelektronenmikroskopie sowie der Durchführung der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Abteilung Struktur- und Funktionskeramik am Institut für Werkstoff-Forschung des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt für die vielseitige Unterstützung und das freundliche Arbeitsklima bedanken.

1. Einleitung

Mit der stetigen Entwicklung von immer leistungsfähigeren und effizienteren Fortbewegungsmittel, erschließt die Technische Keramik nach und nach auch die Luftfahrt. Dabei zeigen Keramiken üblicherweise ein sprödes Bruchverhalten und sind daher nur sehr beschränkt in dynamischen Systemen einsetzbar. Durch die Einbringung geeigneter Verstärkungsphasen kann dieses ungewünschte Versagensverhalten jedoch übergangen werden. An dieser Stelle setzen z.B. oxidkeramische Faserverbundwerkstoffe (ox/ox CMC) ein, die immer mehr Anwendung im Bereich Energie- und Anlagentechnik und auch in der Luftfahrt finden. Aufgrund der Oxidationsbeständigkeit, geringen Dichte und hohen Festigkeit in Verbindung mit einem schadenstoleranten Bruchverhalten hat dieser Werkstoff ein hohes Anwendungspotential [1].

Hintergrund und Ziele

Am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt wurde der Werkstoff WHIPOX™ (Wound Highly Porous Oxide Composite) entwickelt. Hier werden im ersten Herstellungsschritt oxidkeramische Langfasern in einem Schlickerinfusionsprozess über ein computergestütztes Wickelmodul auf einen Kern gewickelt. Die aktuell hergestellten Materialien liefern ausgezeichnete mechanische Eigenschaften, allerdings ist die Herstellung der Al_2O_3 -Matrixschlicker sehr zeitaufwendig und teuer, da das derzeit verwendete Ausgangsmaterial nicht direkt für die Schlickerherstellung verwendet werden kann und thermisch vorbehandelt werden muss.

Ziel dieser Arbeit war es ein für die Schlickerherstellung direkt benutzbares, kommerziell erhältliches Pulver mit vergleichbar guten Eigenschaften zu finden. Dadurch soll der Kalzinierungsprozess umgangen und das Pulver direkt für die Schlickerherstellung eingesetzt werden können.

An vorausgewählten Pulvern wurde eine Rohstoffevaluierung im Anlieferungszustand durchgeführt. Anschließend wurden mittels geeigneter Aufbereitungsverfahren Schlicker hergestellt und eingehend charakterisiert. Abschließend wurde der Einsatz dieser Schlicker für den Wickelprozess getestet und die daraus hergestellten CMCs wurden auf ihre mechanischen und mikrostrukturellen Eigenschaften untersucht.

2. Grundlagen

2.1. Das Konzept von Faserverbundwerkstoffen

Bei den keramischen Faserverbundwerkstoffen können die mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Widerstand gegen die Rissausbreitung durch die Einlagerung von keramischen Langfasern gesteigert werden. Dadurch wird erreicht, dass die Keramik nicht spröde bricht, sondern ein quasiduktiles Verhalten erhält (Abbildung 1). Das heißt, die Keramik versagt nicht unmittelbar, sobald sich ein Riss bildet, sondern sie wird durch die Fasern noch zusammengehalten [2, 4, 17, 18, 19].

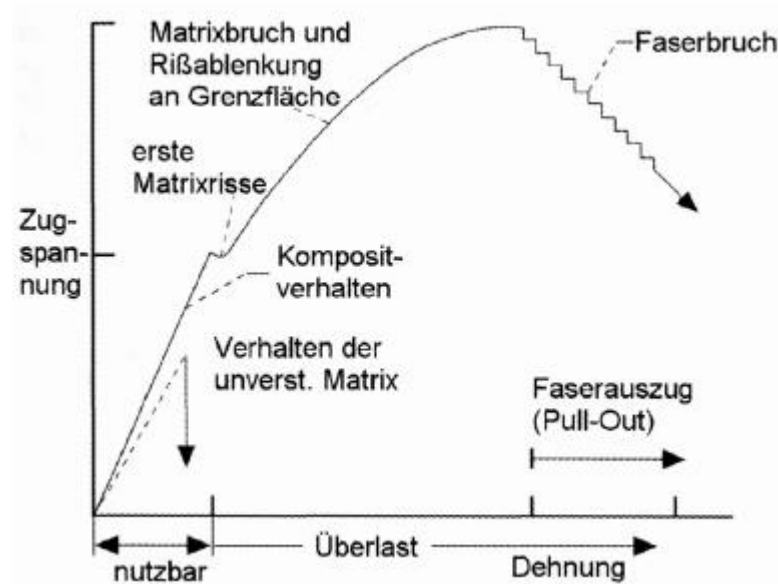


Abbildung 1: Quasiduktiles Verhalten von CMC [3]

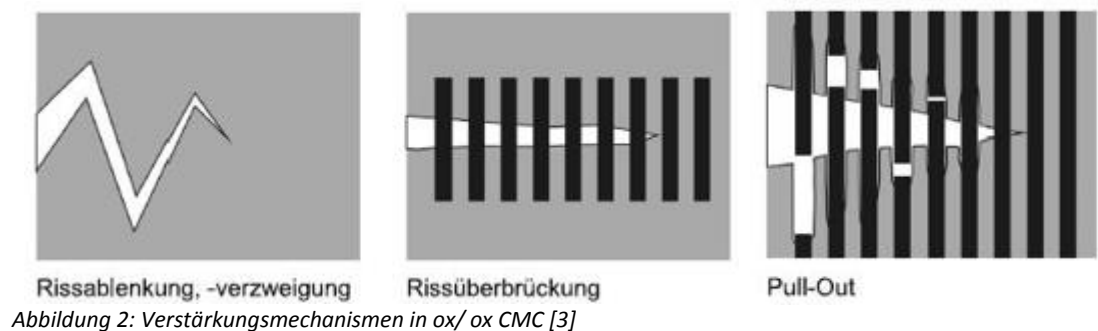
Die Verstärkungseigenschaften durch Langfasern in CMCs werden hauptsächlich durch Rissablenkung, Rissüberbrückung und Faser-Pull-Out erzielt [2, 3, 4, 17, 18, 19].

Rissablenkung und -verzweigungen führen zu einer Verlängerung des Risspfades (Abbildung 2, links). Es wird eine größere Oberfläche erzeugt, wobei die elastische Energie der verformten Keramik abgebaut wird. Eine Richtungsänderung des Risses bewirkt ebenfalls, dass der Riss nicht mehr senkrecht zur Belastungsrichtung verläuft. Dadurch ist an der Risspitze die wirkende Spannung reduziert. Rissablenkung kann generell durch unterschiedliche E-Moduln oder unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten zwischen zwei Komponenten einer Keramik auftreten. Im Fall von CMC-Werkstoffen erfolgt die

Rissumleitung meist in Form einer Grenzflächenablösung zwischen Faser und Matrix [3,17, 18, 19].

Durch Rissüberbrückung wird der Riss durch intakte Fasern überbrückt, die Rissöffnung wird begrenzt und der weitere Rissfortschritt wird behindert (Abbildung 2, mittleres Bild). Eine Optimierung kann erreicht werden, indem Verstärkungskomponenten mit höherer Festigkeit ausgewählt werden und indem der Volumenanteil der Verstärkungskomponente erhöht wird [3, 17, 18, 19].

Bei einem sich fortpflanzenden Matrixriss kann es zum Faserauszug aus der Matrix kommen, dem sogenannten Pull-Out (Abbildung 2, rechts). Pull-Out bedeutet, dass die Fasern entgegen der Reibungskraft aus der Matrix gezogen werden, dabei wird zusätzlich Energie verbraucht [3, 17, 18, 19].



Um die Schadenstoleranz in keramischen Faserverbundwerkstoffe zu gewährleisten, können zwei verschiedene Konzepte unterschieden werden: Weak Interface Composites (WIC) und Weak Matrix Composites (WMC) [2, 4, 17, 18, 19].

Beim WIC wird eine Matrix mit relativ hohen Festigkeiten eingesetzt, in die Fasern über eine schwache Grenzfläche eingebunden sind. Die Fasern werden dazu zuvor beschichtet, um diese geeignete Grenzfläche zu erhalten. Der Verstärkungsmechanismus wird hierbei durch Debonding und Faser Pull Out erzielt [2, 4, 17, 18, 19].

Beim WMC hat die Matrix im Gegensatz zur Faser eine deutlich geringere Steifigkeit und Festigkeit. Meist handelt es sich um poröse Matrices. Die Matrixporosität bewirkt hierbei keine vollständige, sondern nur eine lokale Anbindung der Fasern an die Matrix, so dass die beschriebenen Versagensmechanismen auch ohne Faserbeschichtung erzielt werden können. Typische WMC Vertreter sind ox/ox Composite wie z.B. WHIPOX, bei denen

oxidische Fasern (meist Al_2O_3 oder Mullit) mit einer porösen oxidischen Matrix (z.B. Al_2O_3 , Mullit, ZrO_2) kombiniert werden [2, 4, 17, 18, 19].

2.2. WHIPOX (Wound Highly Porous Oxide Composite)

WHIPOX ist ein oxidkeramischer Faserverbundwerkstoff, der beim DLR entwickelt wurde. Matrix und Endlosfasern können bei diesem Material aus Aluminiumoxid oder Mullit bestehen.

2.2.1. Herstellungsverfahren

WHIPOX wird über einen Wickelprozess hergestellt bei dem die mit der Matrix infiltrierten Endlosfasern auf einen rotationssymmetrischen Kern aufgewickelt werden. Die Einzelfasern liegen zunächst gebündelt auf einer Rolle vor und werden von einem organischen sogenannten Sizing zusammengehalten [4, 17, 19].

Das Sizing wird in einem Rohrofen bei 1100°C abgebrannt, sodass die einzelnen Fasern anschließend frei liegen. Anschließend werden die Fasern in einer Infiltrationsanlage mit Schlicker infiltriert. Die schlickerinfilierten Fasern werden dann über ein computergestütztes Wickelmodul auf einen rotationssymmetrischen Kern gewickelt (Abbildung 3) [4, 17, 19].

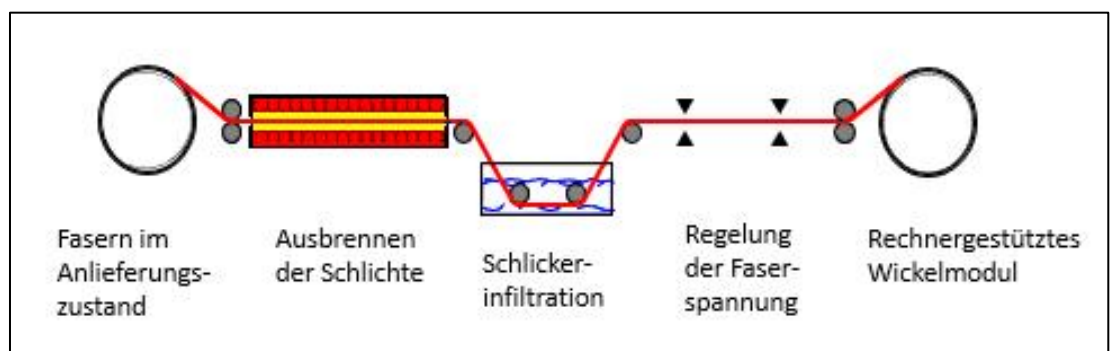


Abbildung 3: Herstellung WHIPOX Schema [4]

Der noch feuchte Wickelkörper kann dann auf dem Kern trocknen oder optional vom Kern abgenommen und umgeformt werden. Der Rohling wird bei Raumtemperatur vorgetrocknet, anschließend im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz endgetrocknet und abschließend in Luftatmosphäre gesintert [4, 17, 19].

2.2.2. Eigenschaften

WHIPOX ist ein hochporöser, schadenstoleranter Leichtbauwerkstoff mit hoher Temperatur- und Thermoschockbeständigkeit. Darüber hinaus besitzt es eine gute Beständigkeit gegenüber korrosiven Medien. Einsatz findet das Material auf Grund der elektromagnetischen Transparenz z.B. als Antennenabdeckung. Weiter besitzt es eine geringe Wärmekapazität und ist ein elektrischer Isolator [4, 5, 17, 18, 19].

Weiter spezifische Eigenschaften von WHIPOX sind in Tabelle 1 aufgelistet:

Tabelle 1: Spezifische Eigenschaften von WHIPOX [6]

Spezifische Eigenschaften von WHIPOX (Al ₂ O ₃ , Nextel 610)	
Temperaturbeständigkeit	1100°C (kurzfristig >1300°C)
Rohdichte	3,0 g/cm ³
Offene Porosität	24 %
Faservolumengehalt	44% ±2
Thermische Ausdehnung	8,4 10 ⁻⁶ /K
WLF	2,6 W/mK (1300°C)
Wärmekapazität	1,31 J/gK (1400°C)
Biegefestigkeit (45° Faserorientierung)	245 MPa
E-Modul	108 GPa

2.3. Rheologische Eigenschaften keramischer Suspensionen

Um in einer Flüssigkeit eine laminare Strömung einzustellen, muss eine Schubspannung (o.a. Scherspannung) angelegt werden. Ausgehend von einer stationären Schicht, zum Beispiel der Wand eines Rohres, stellt sich bei Anlegen eines Druckes auf die Flüssigkeit ein Geschwindigkeitsgradient ein ($\frac{dv}{dy}$). Die Geschwindigkeit ist an der Leitungswand 0 und in der Mitte maximal. Die Größe des Geschwindigkeitsgradienten D (auch Scherrate) ist abhängig von der Scherspannung τ und der Viskosität η [7, 20].

Formel 1: Abhängigkeit der Scherrate von Scherspannung und Viskosität

$$\frac{dv}{dy} = D = \frac{\tau}{\eta}$$

Die Viskosität ist ein Maß für die innere Reibung von Flüssigkeitsmolekülen, die dem Fließen der Flüssigkeit entgegenwirkt.

Formel 2: Viskosität

$$\eta = \frac{\tau}{D} [Pa \cdot s]$$

Große Moleküle oder plättchenförmige, sich abstoßende Teilchen können sich im laminaren Strom ausrichten. Bei Schlickern mit hohen Feststoffgehalten können bei erhöhten Scherspannungen Agglomerate zerstört werden. Beide Erscheinungen reduzieren den Fließwiderstand und die Scherspannung nimmt dadurch ab. Dieses Verhalten bezeichnet man als strukturviskos oder pseudoplastisch (Abbildung 4: rote Kurve) [7,20].

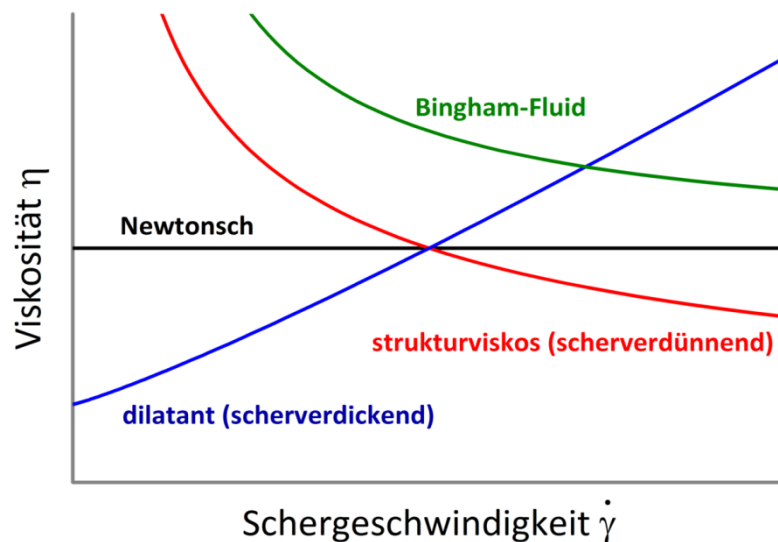


Abbildung 4: Viskositätsverhalten von Flüssigkeiten [15]

Von praktischer Bedeutung ist die Zeitabhängigkeit der rheologischen Eigenschaften. Die Viskosität des Schlickers nimmt bei konstanter Scherrate mit der Zeit ab, er wird dünnflüssiger und wird dann als Thixotrop bezeichnet. Dieser Vorgang ist in der Regel reversibel (Abbildung 5) [7,20].

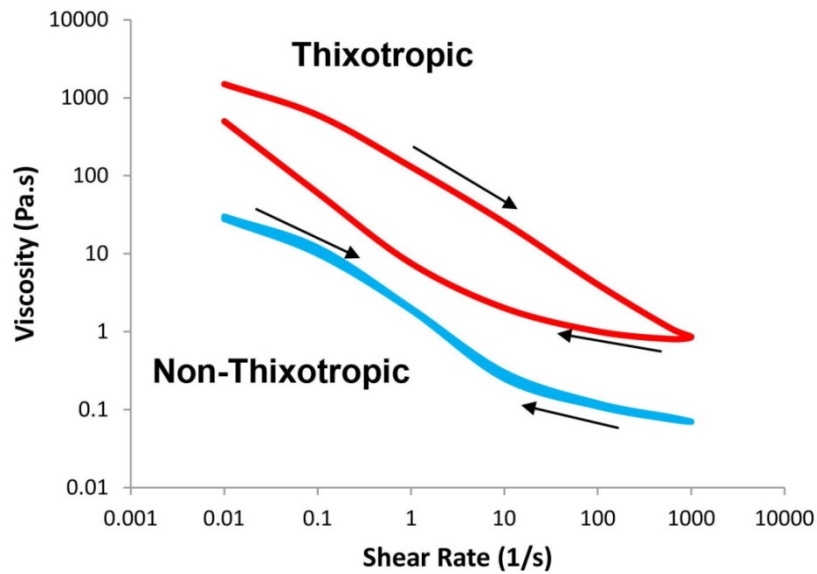


Abbildung 5: Thixotropes und nicht-thixotropes Verhalten von Flüssigkeiten [15]

Die Viskosität nimmt generell mit steigender Feststoffkonzentration zu. Auch die Partikelgrößen und -form haben einen Einfluss auf die Viskosität von Suspensionen. Je kleiner die Partikelgrößen, desto größer wird die von der Flüssigkeit zu benetzende Oberfläche: die Viskosität steigt. Plättchenförmige Partikel müssen sich zunächst im Strom ausrichten, sodass die Viskosität erst hoch ist und dann sinkt [7, 20]. In der Regel werden für die Herstellung von WHIPOX hohe Feststoffgehalte in einem optimal verflüssigtem Schlicker angestrebt. Durch den Einsatz von Verflüssigern oder Stellmitteln können die Eigenschaften von Suspensionen beeinflusst werden.

3. Experimenteller Teil

Als mögliche Alternative zu dem bisher verwendeten Aluminiumoxid wurden für diese Arbeit vier Pulver der Hersteller ALMATIS und Nabaltec ausgewählt. Diese Rohstoffe sind zunächst hinsichtlich der Partikelgrößen und Sintereigenschaften untersucht worden. Anschließend wurden die Materialien mit verschiedenen Verfahren in Schlicker überführt und letztendlich für die Herstellung von CMCs verwendet worden. Im Nachfolgenden Teil werden die verschiedenen Pulver vorgestellt und die entsprechenden Aufbereitungs- sowie Untersuchungsmethoden vorgestellt.

3.1. Ausgangspulver

Für die Anfertigung dieser Arbeit wurden hochreine Aluminiumoxide mit monomodaler und bimodaler Partikelgrößenverteilung verwendet. In Tabelle 2 sind ausgewählte Herstellerangaben zu den Rohstoffen zu finden. Die Datenblätter zu den Rohstoffen befinden sich im Anhang.

Tabelle 2: Herstellerangaben Rohstoffe [8]

Hersteller	Produkt	Kornverteilung	D50	Al ₂ O ₃ -Gehalt
ALMATIS	CT530SG	bimodal	1,78 µm	99,8 %
ALMATIS	CT1200SG	monomodal	1,18 µm	99,7 %
Nabaltec	NO625-31	bimodal	2,00 µm	99,7 %
ALMATIS	CT3000SG	monomodal	0,51 µm	99,8 %

Zur Überprüfung der vom Hersteller angegebenen Partikelgrößen sind die Partikelgrößen der Pulver im Anlieferungszustand bestimmt worden (Abbildung 6). Anhand der Partikelgrößenverteilung kann man erkennen, dass es sich bei den Pulvern CT1200SG und CT3000SG um Pulver mit monomodaler Kornverteilung und bei den Pulvern CT530SG und NO625-31 um Pulver mit bimodaler Kornverteilung handelt. Das Pulver CT3000SG zeigt die feinste Partikelgrößenverteilung. Die Ergebnisse können auf Grund anderer Untersuchungsmethoden von den Herstellerangaben abweichen (Tabelle 3).

Tabelle 3: Vergleich Herstellerangaben mit gemessenen Werten

Hersteller	Produkt	Kornverteilung	D50 Hersteller	D50 gemessen
ALMATIS	CT530SG	bimodal	1,78 µm	3,01 µm
ALMATIS	CT1200SG	monomodal	1,18 µm	1,76 µm
Nabaltec	NO625-31	bimodal	2,00 µm	2,90 µm
ALMATIS	CT3000SG	monomodal	0,51 µm	0,22 µm

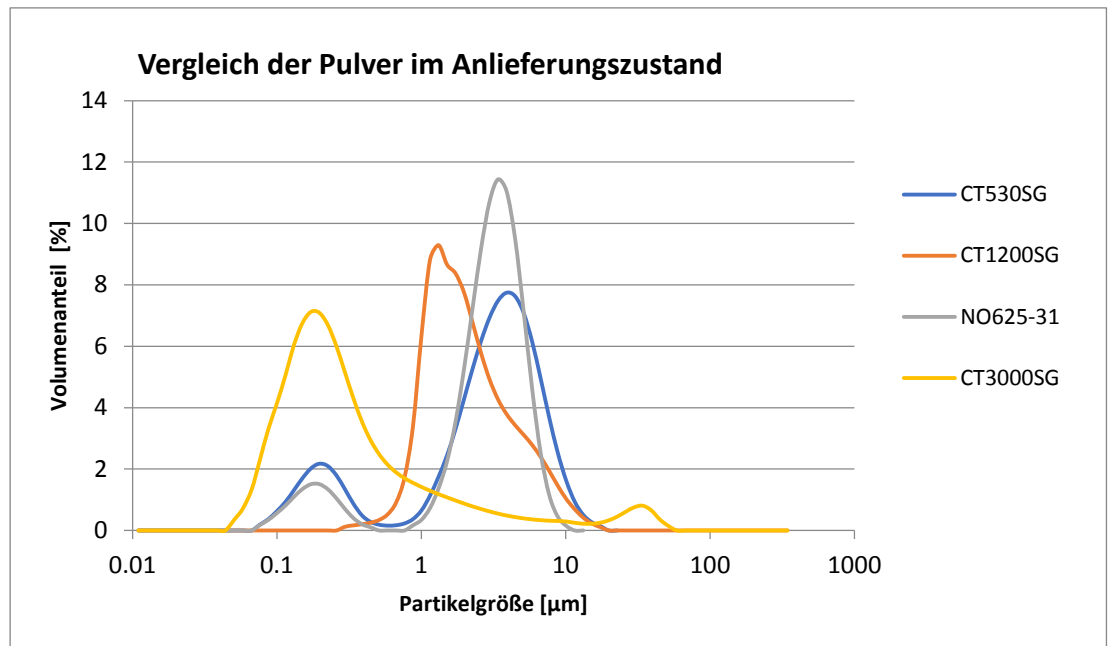


Abbildung 6: Partikelgrößenverteilung der Pulver im Ausgangszustand gemessen

3.2. Schlickerherstellung

Zur Herstellung von gewickelten ox/ox-CMC's werden Schlicker mit hohen Feststoffgehalten benötigt. Dadurch kann die Trockenschwindung minimiert und Trocknungsrisse reduziert werden. [6] Zur besseren Infiltration der Faserbündel werden Schlicker mit niedriger Viskosität angestrebt. Gleichzeitig sollten die Schlicker eine gute Haftung besitzen und nach der Infiltration nicht aus dem Faserbündel herausfließen. Drei verschiedene Methoden wurden zur Aufbereitung der Schlicker eingesetzt: Planetenkugelmühle (Retsch PM 4000), Taumelmischer (WAB Turbula T10B) und Ringspaltkugelmühle (Fryma Koruma MS18). Als Additiv zur Senkung der Viskosität und zum Erreichen hoher Feststoffgehalte wurde der Verflüssiger CE64 von Zschimmer & Schwarz verwendet. Das Datenblatt zu CE64 befindet sich im Anhang. Unabhängig von der Aufbereitungsmethode werden Feststoffgehalte von 80 Ma% in den Schlickern angestrebt, um die Schlicker und CMCs mit dem derzeit verwendeten Standardmaterial zu vergleichen.

3.2.1. Planetenkugelmühle

Zur Ermittlung geeigneter Feststoffgehalte, wurden Aufbereitungsversuche in einer Planetenkugelmühle (PKM) durchgeführt. Mit dieser Mühle war es möglich vier verschiedene Pulver gleichzeitig aufzubereiten. Für alle Pulver wurden identische Rezepte verwendet (Tabelle 4).

Tabelle 4: Ansatz für Schlickerherstellung PKM

	Anteile/ Ma-%	Masse
Pulver	80	170 g
Wasser	20	42,5 g
Verflüssiger	1,5	2,55 g

Alle Versuche wurden mit den folgenden identischen Aufbereitungsparametern durchgeführt:

- Mahlintervall: 10 Min.
- Anzahl Mahlzyklen: 5
- Geschwindigkeit: 300 rpm
- Mahlbechervolumen ca. 500 ml
- Mahlkugeln: ZrO_2 Ø2mm (510g)

Das Befüllen der Mahlbecher erfolgte immer in der gleichen Reihenfolge, zuerst wurden die Mahlkugeln eingefüllt, dann das Pulver und zuletzt das Wasser-Verflüssiger Gemisch zugegeben.

Nach jedem Mahlintervall wurden die Mahlbehälter geöffnet, um die Versätze zu begutachten. Zusätzlich wurden die Partikelgrößen gemessen, um die Mahlwirkung zu beurteilen

Da durch den hohen Energieeintrag der Mahlkugeln während der Aufbereitung sehr viel Hitze entsteht, mussten die Mahlbecher nach jedem Mahlzyklus auf etwa Raumtemperatur abkühlt werden. Dazu wurde der Deckel der Mühle geöffnet, damit die Wärme besser abgeführt werden konnte.

Alle Versätze waren nach Ende der Mahlzyklen dünnflüssig mit wässriger Konsistenz. Die Aufbereitung der Schlicker mit 80 Ma-% Feststoff ist daher als zufriedenstellend zu bewerten. Die Schlicker ließen sich auch nach mehreren Tagen Standzeit wieder aufschütteln.

Die Partikelgrößenbestimmung zeigt, dass alle Pulver deutlich zerkleinert wurden (Abbildung 7).

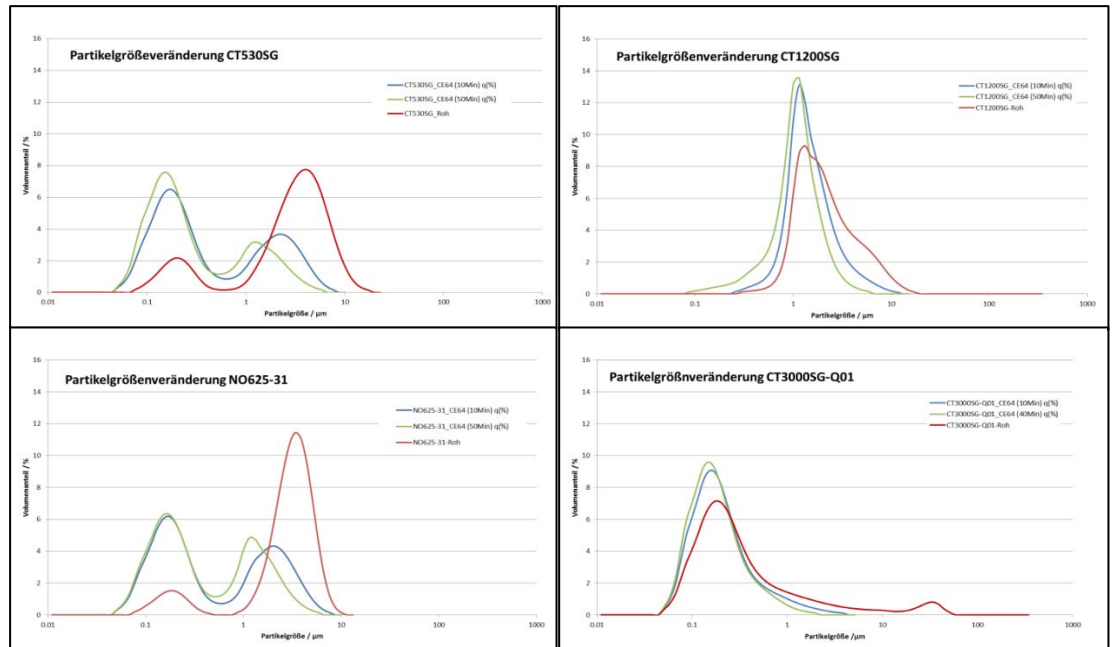


Abbildung 7: Partikelgrößenverteilung nach Aufbereitung mit der Planetenkugelmühle

Die Menge an Schlicker, die in einem Becher mit der Planetenkugelmühle gewonnen werden konnte, war nur sehr gering. Für die Herstellung eines gewickelten ox/ox-CMC's wären mehrere, zeitintensive Aufbereitungsdurchgänge erforderlich. Aus diesem Grund wurden andere Herstellungsmethoden für die weiteren Arbeiten bevorzugt und untersucht.

3.2.2. Taumelmischer

Als weiteres Aufbereitungsverfahren wurde der Taumelmischer ausgewählt. Mit dem Taumelmischer können homogene Mischungen von pulverförmigen Komponenten mit unterschiedlichen spezifischen Gewichten und Partikelgrößen in Behältern eigener Wahl und beliebiger Größe hergestellt werden. Die Wirksamkeit des Taumelmischers beruht auf dem Einbezug von Rotation, Translation und Inversion. Der Mischbehälter wird in eine dreidimensionale Bewegung versetzt und das Mischgut wechselweise vertauschenden, rhythmisch pulsierenden Bewegungen unterworfen [9].

Um zusätzlich Mahlwirkung zu erzielen wurden Mahlkugeln aus Zirkonoxid mit 5 mm Durchmesser eingesetzt und mit in die Mischbehälter gegeben.

Für die Aufbereitung wird ein Taumelmischer vom Typ T10B (Abbildung 8) verwendet. Die Aufbereitungsdauer betrug für alle Versätze 5 Tage ohne Unterbrechung. Als Mischbehälter wurden Weithalsflaschen mit 2000 ml Volumen verwendet. In die Behälter wurden nacheinander 2 kg Mahlkörper, 750 g der jeweiligen Pulver und abschließend das Wasser-Verflüssiger Gemisch (187,5 g Wasser + 11,25 g CE64) zugegeben.



Abbildung 8: Taumelmischer

3.2.3. Ringspaltkugelmühle

Ein weiteres Herstellungsverfahren war die Aufbereitung in einer Ringspaltkugelmühle des Herstellers Frymakoruma vom Typ MS18, (Abbildung 9). Die Ringspaltkugelmühle wird zur Feinstvermahlung von Suspensionen und hochviskosen Produkten eingesetzt. Die Mühle besteht aus einem konischen Arbeitsbehälter (Stator) in den ein ebenfalls konischer Mitnahmekörper (Rotor) eintaucht. Der Spalt zwischen diesen beiden Körpern ist zwischen 6,5 und 17 mm breit. Darin werden die Mahlkugeln durch die Rotorbewegung radial von innen nach außen beschleunigt. In gleicher Richtung steigt auch ihre Bewegungsenergie, weshalb die Scherbelastung des Produkts vom Produkteintrag bis zum Austrag stetig ansteigt. Der Schlicker wird mit einer externen Pumpe mit verstellbarer Förderleistung dem Arbeitsbehälter zugeführt. Mit einer Trennvorrichtung am Produktauslass werden die Mahlkugeln vom Produkt separiert. Sie werden dem Produktstrom beim Eintritt in den Mahlraum über spezielle Kanäle automatisch wieder zugeführt (schematischer Aufbau siehe Abbildung 10) [16].



Abbildung 9: Ringspaltkugelmühle

Vorteil dieser Mühle ist eine hohe Reproduzierbarkeit des Mahlergebnisses und der Möglichkeit großen Probenansätze feinzumahlen. Für die Aufbereitung wurden Mahlkugeln aus Al_2O_3 mit 1 mm Durchmesser verwendet. Mit dieser Methode wurden die größten

Ansätze mit 8 kg Pulver hergestellt. Für die Aufbereitung wurden die Mahlkugeln in die Mühle gefüllt und in ein Vormischgefäß Wasser und Verflüssiger gegeben. Anschließend wurde unter kontinuierlichem Rühren (290 rpm) das Pulver komplett zugegeben und der Aufbereitungsprozess durch Starten von Förderpumpe (140 rpm) und Mühle begonnen. Die Aufbereitungsdauer betrug zwischen 90 und 130 Minuten. Beendet wurden die Versuche nach Erreichen einer Partikelgrößenverteilung entsprechend dem derzeit verwendeten Standardmaterial oder wenn keine Zerkleinerung mehr erkennbar war.

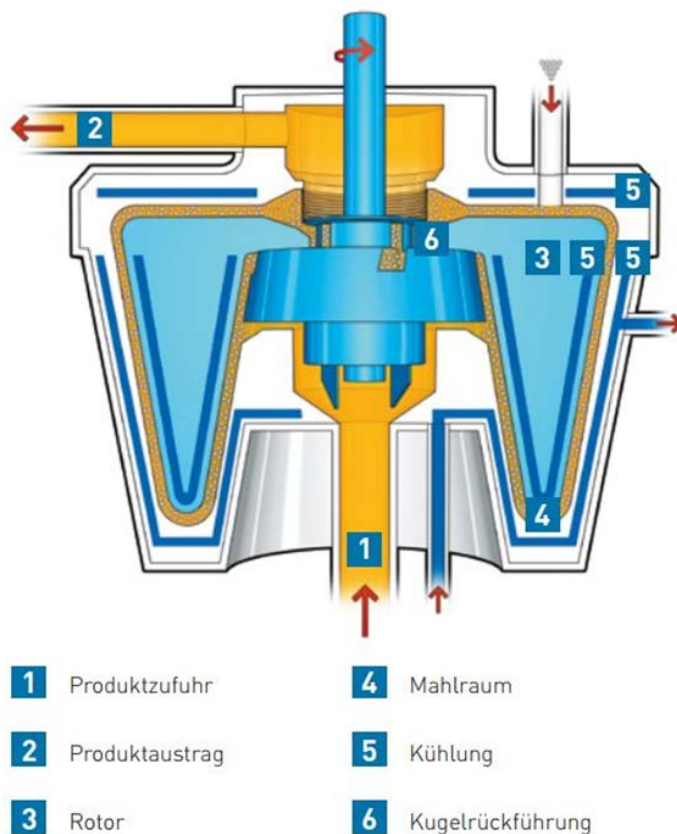


Abbildung 10: Schematischer Aufbau einer Ringspaltkugelmühle [16]

3.3. CMC-Herstellung

Für den Einsatz der Schlicker als Matrixwerkstoff für ox/ox-CMCs sind Untersuchungen an den Schlickern allein nicht ausreichend, da letztendlich die Kombination der Schlicker mit der Verstärkungsfasern entscheidend ist. Daher wurden aus allen hergestellten Schlickern, nach dem in Kapitel 2.2.1 beschriebenen WHIPOX-Wickelverfahren entsprechend CMCs hergestellt und untersucht. Für alle Wicklungen wurden die in Tabelle 5 gezeigten Herstellungsparameter verwendet. Da die Schlickermenge der Taumelmischer-Aufbereitung nicht ausreichend war, musste die Herstellung der CMCs mit diesen Schlickern mit reduzierter Lagenanzahl durchgeführt werden.

Tabelle 5: Herstellungsparameter CMCs

Herstellungsparameter CMCs	
Fasertyp	Nextel 610, 3000 Denier
Wickelwinkel	45°
Kernabmessungen	Ø 61,5 mm; Länge 170 mm
Lagenanzahl	8 Lagen (TM-Schlicker)
	16 Lagen (RSK-Schlicker)

Die Wicklungen aus den Schlickern haben folgende Bezeichnungen:

Taumelmischer:

W-01 = CT530SG

W-02 = CT1200SG

W-03 = NO625-31

W-04 = CT3000SG

Ringspaltkugelmühle:

W-05 = CT530SG

W-06 = CT1200SG

W-07 = NO625-31

W-08 = CT3000SG

3.4. Charakterisierungsmethoden

Für die Charakterisierung der entwickelten Schlicker wurden Partikelgrößenanalysen, rheologische Untersuchungen, mikrostrukturelle Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Untersuchungen der Brennschwindung durchgeführt. An den daraus hergestellten CMCs wurden die Brennschwindung, Rohdichten und offene Porosität sowie die Biegefestigkeiten mittels 3-Punkt-Biegeprüfung bestimmt. Die entsprechenden Charakterisierungsmethoden werden in den nachfolgenden Kapiteln kurz beschrieben.

3.4.1. Partikelgrößenanalyse

Durch die Partikelgrößen kann der Abstand der Fasern in der Wicklung und damit der Faservolumengehalt zu einem gewissen Grad eingestellt werden. Je höher der Faservolumengehalt ist, desto besser sind die mechanischen Eigenschaften des CMC. Sehr gute mechanische Eigenschaften werden mit dem aktuellen Standardmaterial erreicht. Aus diesem Grund werden die Partikelgrößen des Standardschlickers angestrebt.

Die Partikelgrößen wurden im Nassmessverfahren mittels Partikelgrößen-Messgerät vom Typ Horiba LA-960 des Herstellers Retsch gemessen (Abbildung 11).



Abbildung 11: Partikelgrößenmessgerät „Horiba LA-960“

Das Messgerät arbeitet nach dem Prinzip der Lichtstreuung (Mie-Streuung). Durch einen sehr stark verdünnten Schlicker wird ein Laserstrahl gesendet. Dieser wird an den vorhandenen Partikeln in Abhängigkeit der Partikelgröße charakteristisch in alle Raumwinkel gestreut. Prinzipiell gilt, je kleiner die Partikelgröße, desto größer der Streuwinkel. Die Intensität des gestreuten Strahls wird winkelabhängig mit einem Detektor

erfasst [10]. Die Daten werden mit der integrierten Software ausgewertet und die Partikelgrößenverteilung dargestellt.

Zur Herstellung der Proben zur Partikelgrößenmessung wurden mit einer Pipette wenige Tropfen Schlicker in ein 10 ml Schnappdeckelglas gegeben und mit De-ionisiertem Wasser zu etwa $\frac{3}{4}$ aufgefüllt und wenn nötig ein Dispergierhilfsmittel zugesetzt. Die stark verdünnte Probe wurde bis zu einem bestimmten Konzentrationsbereich in die mit Wasser befüllte Dispergiereinheit des Partikelgrößenmessgerätes eingetroppt. Anschließend wurde die Messung mit vorgegebenen Messparametern für Al_2O_3 durchgeführt.

3.4.2. Rheologische Untersuchungen

Die Viskosität der Schlicker wurde mit dem Rheometer vom Typ MCR 102 des Herstellers Anton Paar gemessen (Abbildung 12). Bei den Rotationsversuchen zur Ermittlung der Viskosität wurde eine Messmethode mit Scherratenvorgabe („CSR-Test“) gewählt. Die Viskosität der Proben wird über einen Scherratenbereich von $0,1$ bis 1000 s^{-1} mit vorgegebener Anzahl an Messpunkten gemessen. Die Messpunktdauer ändert sich dabei kontinuierlich von kurzen Messzeiten bei hohen Scherraten bis hin zu langen Messzeiten bei niedrigen Scherraten. Vor der Messung wurden die Proben aufgeschüttelt und anschließend in den Probenbehälter eingefüllt. Die Messung und Aufzeichnung der Daten erfolgte nach Start der Messung vollautomatisch.



Abbildung 12: Rheometer Anton Paar „MCR 102“

Die Wickelbarkeit wird durch die rheologischen Eigenschaften des Schlickers bestimmt. Eine gute Verarbeitbarkeit im Wickelprozess hat sich bei dem Standardschlicker gezeigt. Jedoch sind auch unabhängig von den rheologischen Daten Wickelversuche mit den neuentwickelten Schlickern durchgeführt worden.

3.4.3. Ermittlung der Brennschwindung der Matrix

Die Schwindung der Matrixschlicker ist wichtig für die Herstellung von CMC's. Ist die Brennschwindung der Matrix zu groß können Spannungen entstehen und Risse im Gefüge erzeugen, die die mechanische Beständigkeit herabsetzen. Idealerweise sollte die Schwindung von Matrix und Faser gleich sein um solche Spannungsrisse zu vermeiden.

Zur Ermittlung der Brennschwindung der Ausgangspulver beziehungsweise der reinen Matrix wurden Pressstäbe aus den Pulvern im Anlieferungszustand und aus den getrockneten und gemörserten Schlickern hergestellt. Diese wurden bei 1300° in Luftatmosphäre mit einer Stunde Haltezeit im Elektroofen gesintert. Zur Herstellung der Stäbe wurden jeweils 3,5g Pulver in einer Pressform bi-axial mit einem Pressdruck von zwei Tonnen Pressdruck gepresst. Gemessen wurden die Länge, Breite und Höhe von jeweils fünf Stäben pro Material, wobei zur Auswertung aufgrund der Ungenauigkeiten nur die Längenschwindung betrachtet wurde.

3.4.4. REM-Untersuchung

Zur Untersuchung der Mikrostruktur wurden die Proben unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM) „LEO Gemini DSM 982“ betrachtet. Auf Grund der sehr hohen Auflösung können die Gefüge auf deren Partikelgrößenverteilung, die Partikelformen, Sinteraktivität, Mikrorisse, etc. untersucht werden.

Die Proben für die mikrostrukturellen Untersuchungen sind aus den Schwindungsstäbchen, die bei 1300°C gesintert wurden, präpariert worden. Dafür wurden ca. 2-3 mm von dem Stäbchen abgesägt und im Ultraschallbad gereinigt. Anschließend wurden die Proben auf einer Heizplatte getrocknet und mit Epoxidharz infiltriert. Danach ist die Probe in ein graphithaltiges Pulver eingebettet worden. Nachträglich musste die Probe durch Schleifen wieder freigelegt werden. Mit einer halbautomatischen Polier- und Schleifmaschine sind die Proben abschließend in folgender Reihenfolge präpariert worden, um eine geeignete Probenoberfläche für die REM Untersuchungen zu erhalten:

1. Vorschleifen mittels 8 μm Diamantscheibe bei einer Kraft von 40 N im gegenläufigen Betrieb für ca. 1-1,5 Minuten. Die Maschineneinstellung für Kraft, Drehrichtung und Geschwindigkeit bleiben im gesamten Schleifprozess gleich. Dabei wird die Scheibe regelmäßig mit Ethanol begossen.
2. Schleifen mit beflockter Scheibe und 3 μm Diamantspray und ebenfalls Begießung mit Ethanol (bei Diamant immer) für ca. 1,5-2 Minuten.
3. Polieren mittels OPS-Scheibe (Neopren) mit Zugabe von OPS (kolloidales SiO_2) und Spülmittel und einer regelmäßigen Zugabe von Wasser bis zur Schaumbildung mit einer Konsistenz von Rasierschaum für 3-5 Minuten.
4. Reinigen der Probe im Ultraschallbad, ggf. mit Wasserwechsel.
5. Für 1-2 Minuten polieren der Probe mit OPS-Scheibe unter Zugabe von Wasser für 1-2 Minuten.

Um die Proben für die REM Untersuchung leitfähig zu machen, wurden die Probenschliffe mit Platin besputtert. Dabei sind sie für 15 Sekunden in einem Vakuum von 4×10^{-3} mbar und einer Stromstärke von 16 mA mit Platin bedampft worden.

Einstellung REM:

- Spannung: 5 kV
- Arbeitsabstand: 8 mm
- Blende: 30 μm
- Auflösung: 1024x768

3.4.5. Dichte und offene Porosität

Die Rohdichten und offenen Porositäten der CMCs wurden nach dem Archimedes-Prinzip bestimmt. Dazu wurde die Probe (ganze Platte) zunächst trocken gewogen. Anschließend wurde die Probe für mindestens vier Stunden in deionisiertem Wasser gekocht, abgekühlt und dann das Gewicht unter Wasser bestimmt. Die Probe wurde anschließend mit einem Tuch vorsichtig abgetupft und nochmals nass gewogen. Die Größe des Auftriebs entspricht der Gewichtskraft der verdrängten Flüssigkeit. Die Differenz aus den beiden Wägungen entspricht dem Auftrieb, der auf den Körper ausgeübt wird, und gleichzeitig der Gewichtskraft des verdrängten Wassers, das dem Volumen der Probe entspricht. [11] Die Rohdichte berechnet sich folgendermaßen:

Formel 2: Berechnung der Rohdichte

$$\text{Rohdichte} = \frac{\text{Gewicht}_{\text{trocken}}}{\text{Gewicht}_{\text{nass}} - \text{Gewicht}_{\text{in Wasser}}} \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$$

Die Wasseraufnahme errechnet sich aus den trockenen und nassen Gewichten:

Formel 3: Berechnung der Wasseraufnahme

$$\text{Wasseraufnahme} = \frac{\text{Gewicht}_{\text{nass}} - \text{Gewicht}_{\text{trocken}}}{\text{Gewicht}_{\text{trocken}}} \times 100 \text{ [\%]}$$

Mit der Rohdichte und der Wasseraufnahme lässt sich die offene Porosität berechnen:

Formel 4: Berechnung der offenen Porosität

$$\text{Offene Porosität} = \text{Rohdichte} \times \text{Wasseraufnahme} \text{ [\%]}$$

3.4.6. Bestimmung des Faservolumengehaltes

Der Faservolumengehalt hat Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der CMCs und ist ein wichtiger Kennwert.

Der Faservolumengehalt wird mit Hilfe einer Formel in Excel berechnet. Zunächst wird die Fasermasse vom Filet (Wicklung ohne Wendezonen) aus folgenden Angaben berechnet:

- Wickelwinkel [°]
- Lineare Massendichte (Denier)
- Anzahl Lagen
- Anzahl Doppelhübe / Lage
- Anzahl Doppelhübe gesamt [-]
- Filetlänge (axial) [mm]

Anschließend wird der Faseranteil aus der Fasermasse und dem Gesamtgewicht der gesinterten Platte berechnet:

Formel 5: Berechnung des Faseranteils

$$Faseranteil = \frac{\text{Fasermasse}}{\text{Gesamtgewicht}_{\text{gesintert}}} \times 100 [\text{Gew. \%}]$$

Aus dem Faseranteil, der Rohdichte und der Faserdichte kann der Faservolumengehalt der Platte berechnet werden:

Formel 6: Berechnung des Faservolumengehalts

$$Faservolumengehalt = \frac{Faseranteil \times Rohdichte}{Faserdichte} [\%]$$

3.4.7. 3-Punkt-Biegeprüfung

Die Festigkeit der CMCs wurde mittels 3-Punkt-Biegeprüfung nach DIN-EN 658-3 für „Mechanische Eigenschaften von keramischen Verbundwerkstoffen bei Raumtemperatur“ geprüft [12].

Die 3-Punkt-Biegebruchversuche wurden mit einer Universalprüfmaschine (UTS-10) des Herstellers Zwick/Roell durchgeführt. Die Biegeeinrichtung besteht aus zwei äußeren Rollen und einer Belastungsrolle (Abbildung 13).

Um eine exakte Positionierung des Probekörpers aufrechtzuerhalten wurde eine Vorkraft von 8N aufgebracht. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 1 oder 2 mm/min.

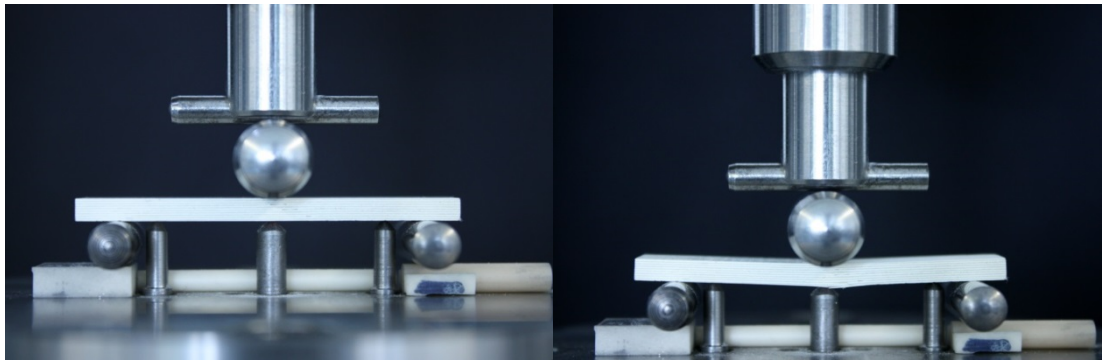


Abbildung 13: Biegebruchversuch, vor und nach Versagen der Probe

Für die 3-Punkt-Biegeprüfung ist es erforderlich, dass die Proben planparallel sind. Daher wurden die Platten zunächst planparallel geschliffen und die Biegeproben anschließend aus den Platten mit folgenden Maßen ausgeschnitten:

- Länge= 50 mm
- Höhe (8 Lagen) = 1,5 mm
- Höhe (16 Lagen)= 3,0 mm
- Breite= 10 mm
- Auflagerabstand= 40 mm

Die Proben wurden in Faserrichtung (0-90°) und in 45° Richtung zur Faserorientierung geprüft (siehe beispielhaft Abbildung 14). Für ein gültiges Prüfergebnis sind mindestens fünf Proben erforderlich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde aus zeitlichen Gründen nur die matrixdominierende Prüfrichtung mit 45° zur Faserorientierung ausgewertet.

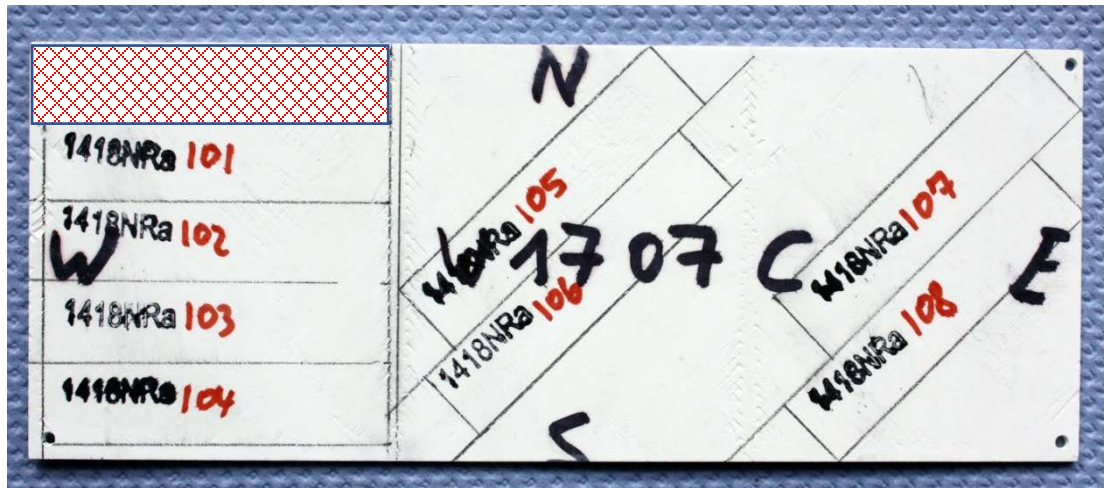


Abbildung 14: Probenorientierung (Faserorientierung: links $\pm 45^\circ$, rechts $0-90^\circ$) und Bezeichnung in Platte W1707C

3.4.8. Ermittlung der Brennschwindung an CMCs

Zur Ermittlung der Brennschwindung musste die Platte zunächst 48 Stunden bei Raumtemperatur und anschließend für 24 Stunden bei 100°C im Trockenschrank getrocknet werden. An den Ecken der Platten wurden mittels Bohrer vier Messpunkte gesetzt und die Abstände von den Punkten 0-1, 0-3 und 0-2 gemessen und notiert (Abbildung 15). Nach der Sinterung bei 1300°C werden die Abstände nochmals gemessen und notiert.

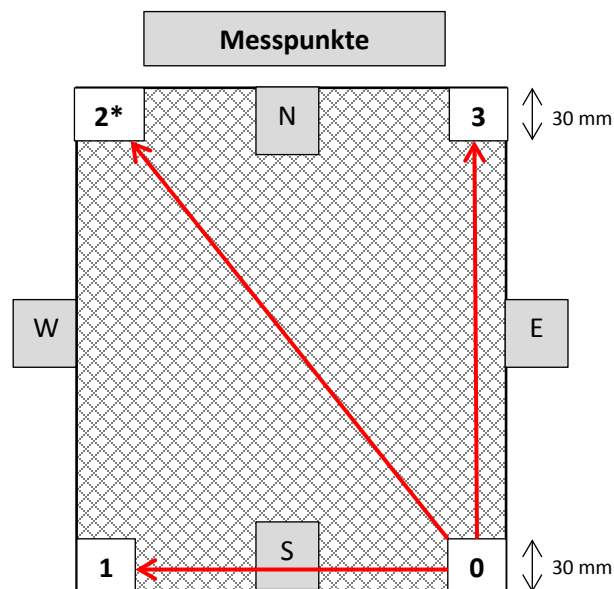


Abbildung 15: Messpunkte zur Messung der Brennschwindung[6]

Die Strecke von 0-1 misst die Schwindung in axialer Richtung, die Strecke 0-3 die Schwindung in radialer Richtung und die Strecke von 0-2 die Schwindung in Faserrichtung. Die Brennschwindung errechnet sich folgendermaßen:

Formel 7: Berechnung der Brennschwindung

$$\text{Brennschwindung} = \frac{(\text{Maß}_{\text{trocken}} - \text{Maß}_{\text{gesintert}})}{\text{Maß}_{\text{trocken}}} \times 100 [\%]$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nur die matrixdominierende Brennschwindung von 0-1 und 0-3 (45° Faserorientierung) gemessen und ausgewertet.

4. Ergebnisse

4.1. Schlickerentwicklung

Aus allen Pulvern konnten nach beiden Aufbereitungsverfahren erfolgreich Schlicker hergestellt werden. Die Auswertung der Ergebnisse der Schlickerentwicklung sind nach den Charakterisierungsmethoden aufgeführt.

4.1.1. Partikelgrößen

Für diese Arbeit wurden vier verschiedene Ausgangspulver mit bimodaler (NO 625-31 und CT530SG) und monomodaler Partikelgrößenverteilung (CT1200SG und CT3000SG-Q01) verwendet. Die Pulver wurden mit dem Taumelmischer und der Ringspaltkugelmühle aufbereitet. Eine Übersicht der Partikelgrößenverteilung der Schlicker sind in Abbildung 16 (TM) und Abbildung 17 (RSK) dargestellt. Die Partikelgrößenverteilung der Pulver im Anlieferungszustand wurde bereits in Kapitel 2.1. in Abbildung 6 dargestellt. Ein Vergleich der D50-Werte der Pulver im Ausgangszustand und nach der Aufbereitung in TM und RSK sind in Tabelle 6 aufgezeigt.

Bei beiden Aufbereitungsmethoden konnten die Pulver wesentlich zerkleinert werden. Die feinsten Partikelgrößen wurden bei dem monomodalen Pulver CT3000SG-Q01 mit einem D50-Wert von ca. 0,16 μm erreicht. Die Pulver CT530SG und NO625-31 sind jeweils bimodale Pulver und unterscheiden sich nur geringfügig. Der Grobanteil bei NO625-31 ist allerdings im Allgemeinen höher als bei dem CT530SG. Das im Auslieferungszustand monomodale Pulver CT1200SG ist nach der Aufbereitung im Taumelmischer bimodal mit einem D50-Wert von 2,7 μm . Eine mögliche Erklärung warum das Pulver CT1200SG nach der Aufbereitung im Taumelmischer gröber wird, wird in Kapitel 5. diskutiert.

Tabelle 6: D50-Werte der Pulver im Ausgangszustand und nach Aufbereitung in TM und RSK

Partikelgrößenverteilung	Ausgangszustand	Taumelmischer	Ringspaltkugelmühle
Material	D50 [μm]	D50 [μm]	D50 [μm]
CT 530SG	3,017	0,248	0,270
CT 1200SG	1,755	2,724	1,160
NO 625-31	2,902	0,245	0,272
CT 3000SG-Q01	0,222	0,164	0,168

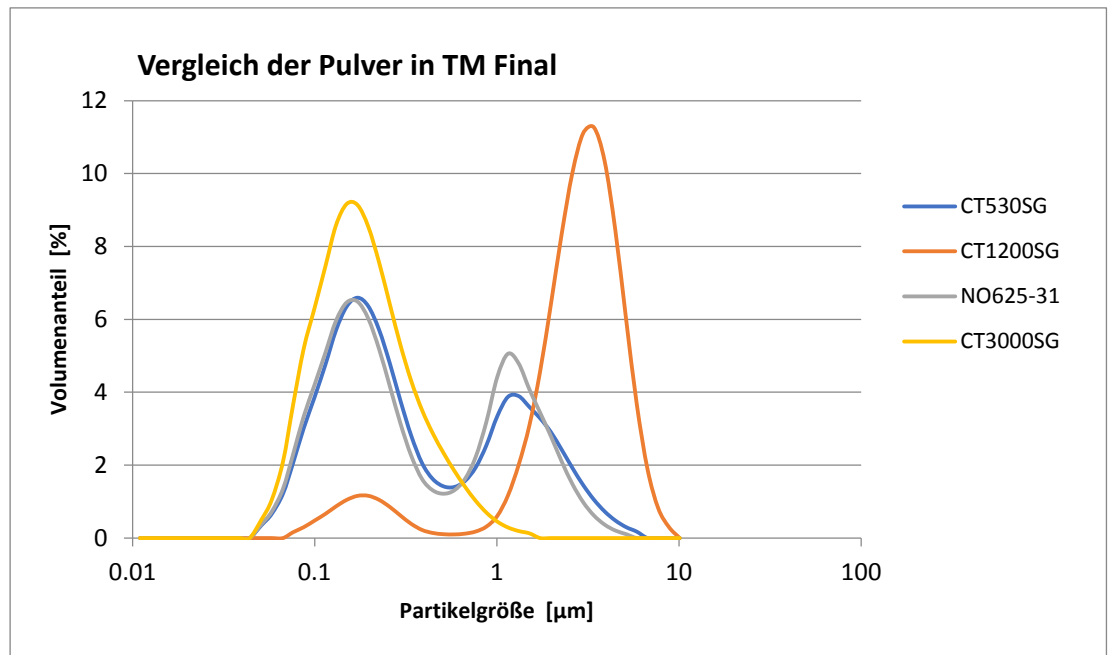


Abbildung 16: Vergleich der finalen Schlicker nach Aufbereitung in TM

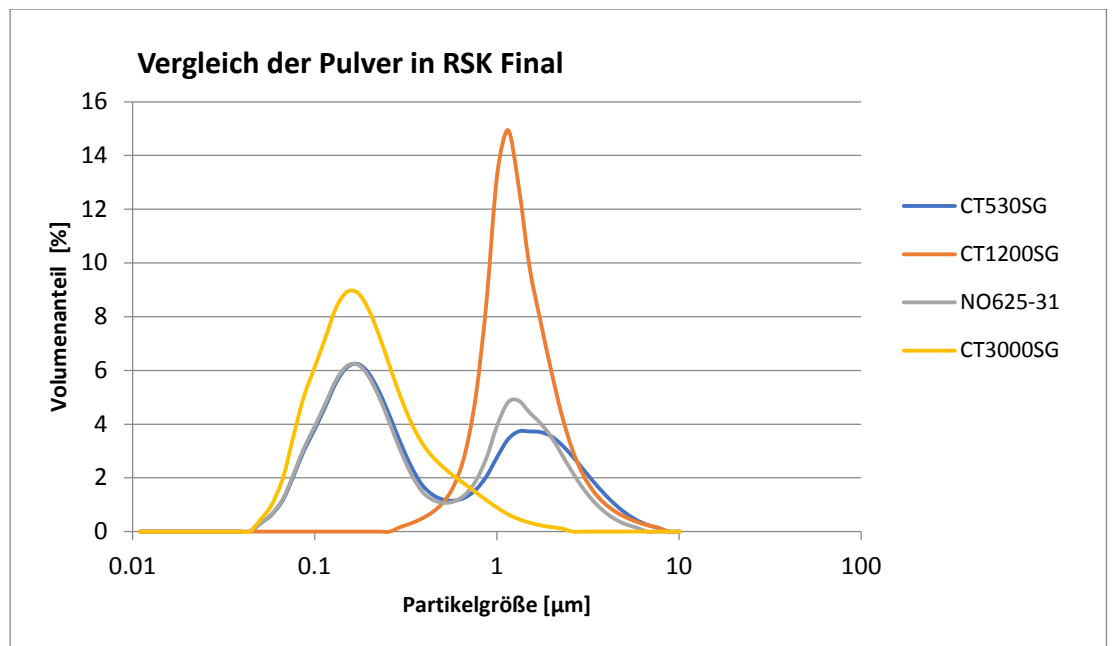


Abbildung 17: Vergleich der finalen Schlicker nach Aufbereitung in RSK

4.1.2. Rheologie

Die Fließkurven der finalen Schlicker aus TM und RSK sind in Abbildung 18 und Abbildung 19 dargestellt.

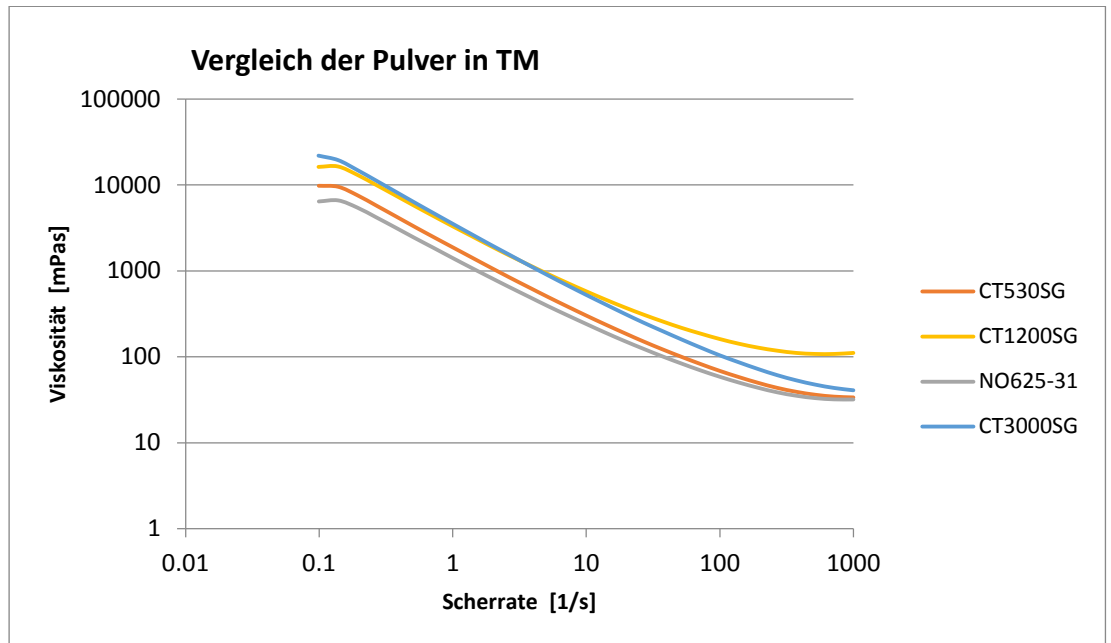


Abbildung 18: Verlauf der Viskosität aller Schlicker in TM

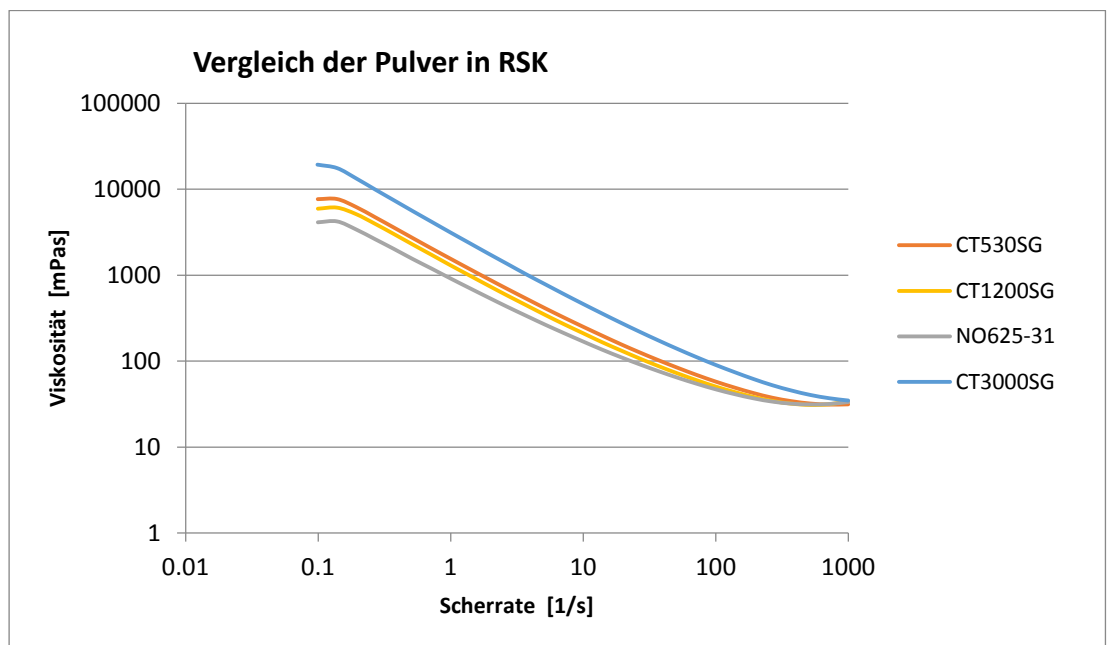


Abbildung 19: Verlauf der Viskosität aller Schlicker in RSK

Alle Schlicker zeigten in beiden Aufbereitungsverfahren ein strukturviskoses Verhalten, also eine zeit-unabhängige Scherverdünnung. Der Verlauf der Viskositätskurven war für alle Schlicker sehr ähnlich.

Bei den Scherraten von 1 s^{-1} bis 100 s^{-1} zeigten die Schlicker eine Viskosität von 3530 mPas bis 47 mPas. Das Viskositätsverhalten war bezüglich der Aufbereitungsverfahren bei den Schlickern aus CT530SG, NO265-31 und CT3000SG nahezu gleich, bis auf den Viskositätsverlauf von CT1200SG.

Nach der Aufbereitung im TM hatte das Pulver CT3000SG mit 3530 mPas die höchste Viskosität bei einer Scherrate von 1 s^{-1} . Mit Erhöhung der Scherraten auf 10 s^{-1} und 100 s^{-1} zeigte CT1200SG die höchste Viskosität mit 578 mPas und 161 mPas. Eine sehr niedrige Viskosität zeigt sich bei den zwei bimodalen Pulver CT530SG und NO625-31. Sie waren nach der Aufbereitung auch sehr flüssig und tropften im Wickelprozess stark ab (Tabelle 7).

Tabelle 7: Viskosität aller Pulver aus TM

Taumelmischer				
Viskosität	CT530SG	CT1200SG	NO625-31	CT3000SG-Q01
bei Scherrate 1 s^{-1} [mPas]	1880	3300	1410	3530
bei Scherrate 10 s^{-1} [mPas]	302	578	241	525
bei Scherrate 100 s^{-1} [mPas]	69	161	59	104

Nach der Aufbereitung in der RSK hat bei allen drei Scherraten das Pulver CT3000SG-Q01 die höchste Viskosität. Die zweithöchste Viskosität hat CT530SG, wobei die Viskosität hier noch deutlich geringer ist. Anschließend folgen CT1200SG und NO625-31. NO625-31 hat über den gesamten Scherratenbereich die niedrigste Viskosität. CT530SG, CT1200SG und NO625-31 tropften im Wickelprozess stark ab (Tabelle 8).

Tabelle 8: Viskosität aller Pulver aus RSK

Ringspaltkugelmühle				
Viskosität	CT530SG	CT1200SG	NO625-31	CT3000SG-Q01
bei Scherrate 1 s^{-1} [mPas]	1550	1300	914	3130
bei Scherrate 10 s^{-1} [mPas]	251	211	169	462
bei Scherrate 100 s^{-1} [mPas]	58	51	47	90

4.1.3. REM

Zur Untersuchung der Mikrostruktur der gesinterten Proben wurden REM-Bilder in verschiedenen Vergrößerungen aufgenommen. Für die Beurteilung wurden eine Vergrößerung von 1000x und eine Vergrößerung von 10000x ausgewählt. Alle REM-Bilder befinden sich im Anhang unter dem Kapitel „REM-Bilder“.

Auffällig an den REM-Bildern sind die Agglomerationen in den Gefügen der gesinterten Pulver, wodurch auch teilweise die inhomogenen Gefüge zustande kommen. Bei einem früheren Versuch stellte man fest, dass sich bei der Trocknung des Schlickers aus feinen Partikeln feste Agglomerate bilden, die beim anschließenden manuellen Mörsern nicht mehr zerstört werden konnten. Bei der Herstellung schlickergegossener Stäbe aus demselben Ausgangsmaterial bildeten sich keine Agglomerate. [13] Die stärksten Agglomerationen sind bei beiden CT530SG Gefügen (Abbildung 20), bei NO625-31 aus dem TM (Abbildung 21 links) und CT3000SG aus dem TM (Abbildung 21 rechts).

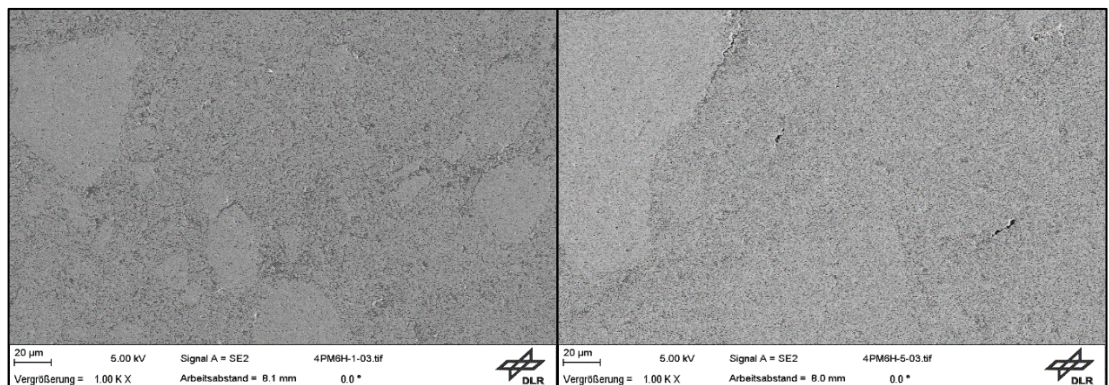


Abbildung 20: CT530SG 1300°C aus RSK (links) aus TM (rechts); 1000x

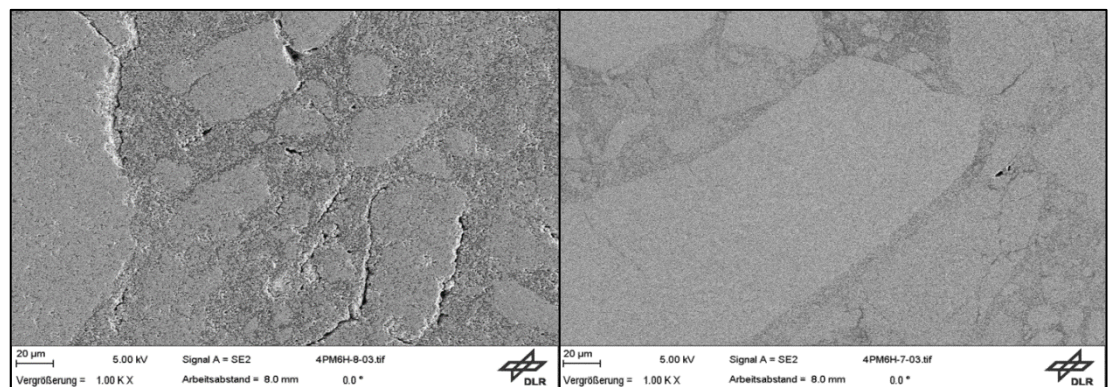


Abbildung 21: NO625-31 1300°C aus TM (links), CT3000SG 1300°C aus TM (rechts); x1000

Auch etwas schwächer ausgeprägte Agglomeration bei den Pulvern CT1200SG (Abbildung 22 links) und CT3000SG aus der RSK (Abbildung 22 rechts) sind zu erkennen.

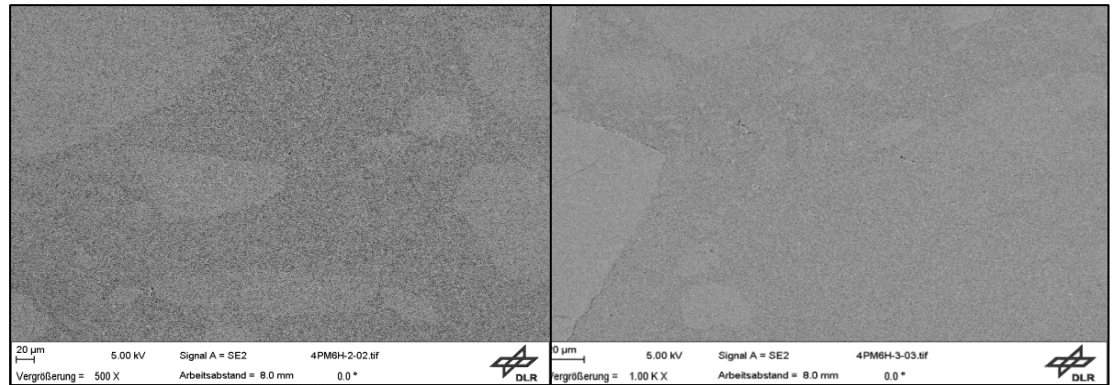


Abbildung 22: CT1200SG 1300°C aus RSK (links), CT3000SG aus RSK (rechts)

Die Gefüge der Pulver CT530SG aus TM und RSK und das Gefüge von NO625-31 aus der RSK sehen sich bei einer 10000-fachen Vergrößerung sehr ähnlich. Die gleichmäßigsten Gefüge sind bei geringerer Vergrößerung (1000x) bei den Gefügen von CT1200SG aus dem TM und der RSK und NO625-31 und CT3000SG aus dem TM zu erkennen. Vergleicht man die Aufbereitungsmethoden bei höheren Vergrößerungen (10000x) untereinander, sieht man, dass die Gefüge aus der RSK immer gleichmäßiger und dichter sind und dass hier eine stärkere Versinterung stattgefunden hat. Eine besonders gute Versinterung der Partikel kann man bei beiden CT3000SG Pulvern beobachten.

Die Besonderheiten der einzelnen Gefüge werden im folgenden Abschnitt an den REM-Aufnahmen erläutert.

CT530SG

Ab einer 10000-fachen Vergrößerung (Abbildung 23) erkennt man, dass das Gefüge des TM-Schlickers im Gegensatz zum dem Gefüge des RSK-Schlickers relativ dicht ist, weil die Zwischenräume mit mehr Feinanteil gefüllt sind, was auch mit dem Ergebnis der Partikelgrößenanalyse zusammenpasst.

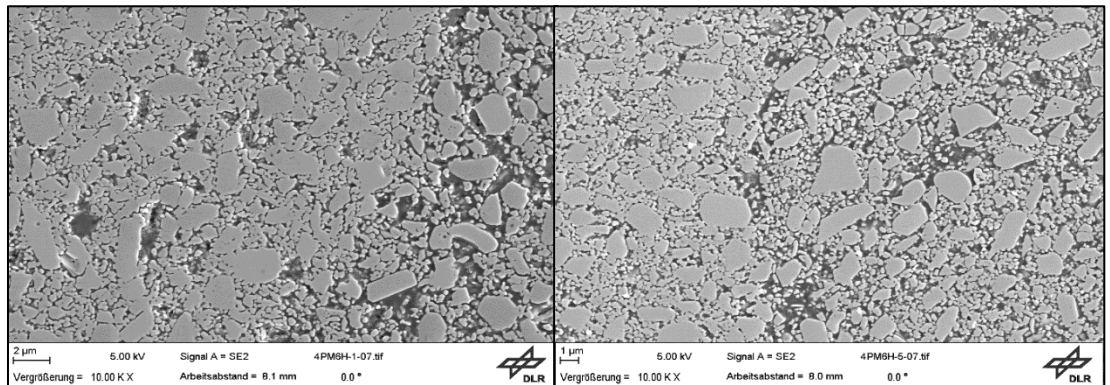


Abbildung 23: CT530SG 1300°C aus RSK (links) aus TM (rechts); 10000x

CT1200SG

Das Gefüge des TM-Schlickers ist sehr homogen und ohne Agglomerationen. Außerdem erkennt man, dass das Gefüge aus dem TM-Schlicker viel poröser ist als das aus dem RSK-Schlicker. Bei der 10000-fachen Vergrößerung (Abbildung 24) ist auch gut zu erkennen, dass das Gefüge aus dem RSK-Schlicker dichter ist und dass die Körner in dem Gefüge des RSK-Schlickers teilweise versintert sind. Auch die leichte bimodale Kornverteilung im Gefüge des TM-Schlickers, wie sie bei der Partikelgrößenanalyse festgestellt wurde ist offensichtlich und die sehr feinen Partikel zwischen den größeren Körnern werden sichtbar. Dagegen ist die Kornverteilung im Gefüge aus der RSK eher monomodal.

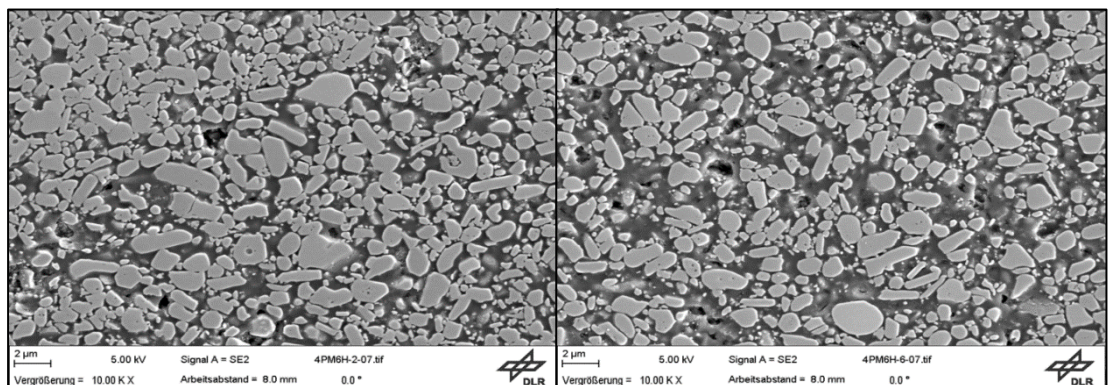


Abbildung 24: CT1200G 1300°C aus RSK (links) aus TM (rechts); 10000x

NO625-31

Bei einer 1000-fachen Vergrößerung (Abbildung 25) sieht man bereits deutlich, dass im Gefüge des TM-Schlickers starke Agglomerationen vorhanden sind an deren Kanten innen Risse entstanden sind. Das Gefüge aus der RSK hingegen hat keine Agglomerationen und ist sehr homogen. Bei der 10000-fachen Vergrößerung (Abbildung 26) sieht man im Gefüge der RSK eine homogene bimodale Kornverteilung. Bei dem Gefüge des TM ist ebenfalls ein bimodales Gefüge zu erkennen mit inhomogener Verteilung mit dichteren und poröseren Bereichen.

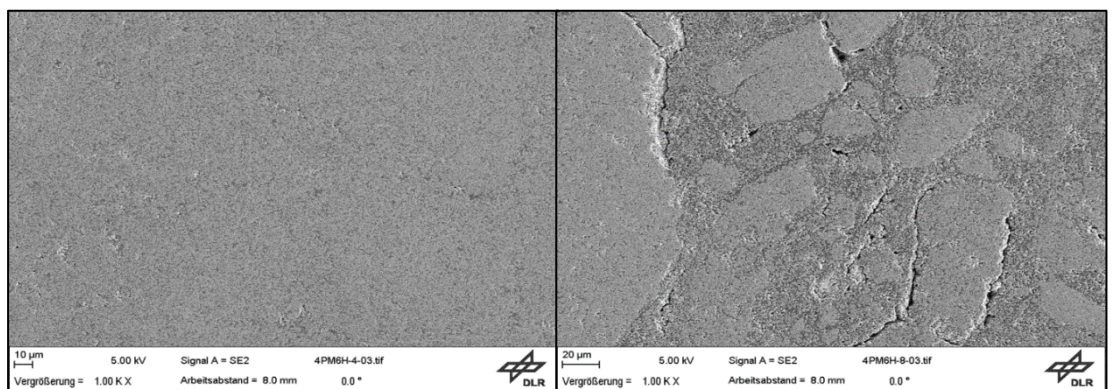


Abbildung 25: NO625-31 1300°C aus RSK (links) aus TM (rechts); 1000x

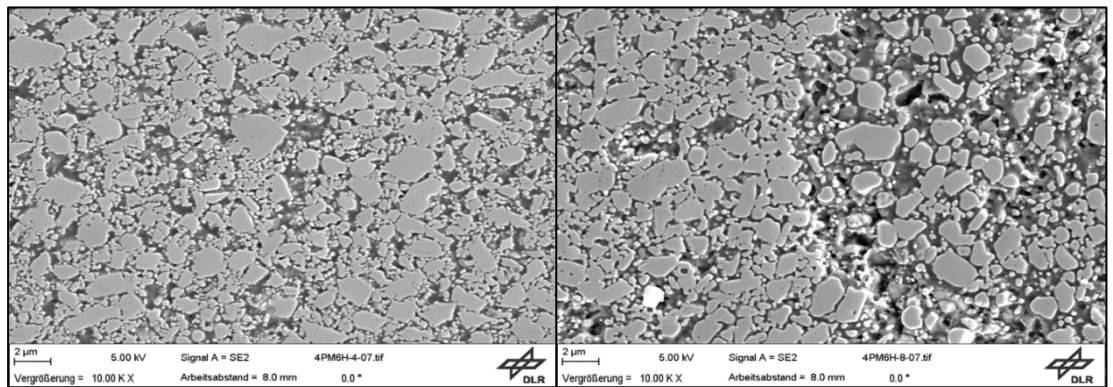


Abbildung 26: NO625-31 1300°C aus RSK (links) aus TM (rechts); 10000x

CT3000SG

Das Gefüge des RSK-Schlickers ist deutlich homogener. Bei einer 10000-fachen Vergrößerung (Abbildung 27) sieht man die monomodale Kornverteilung, wie sie auch bei der Partikelgrößenanalyse zu sehen ist. Bei beiden Gefügen sind die Partikel gut miteinander versintert. Das Makro-Gefüge des gesinterten RSK-Schlickers ist sehr homogen, wohingegen das Gefüge des TM-Schlickers sehr inhomogen ist.

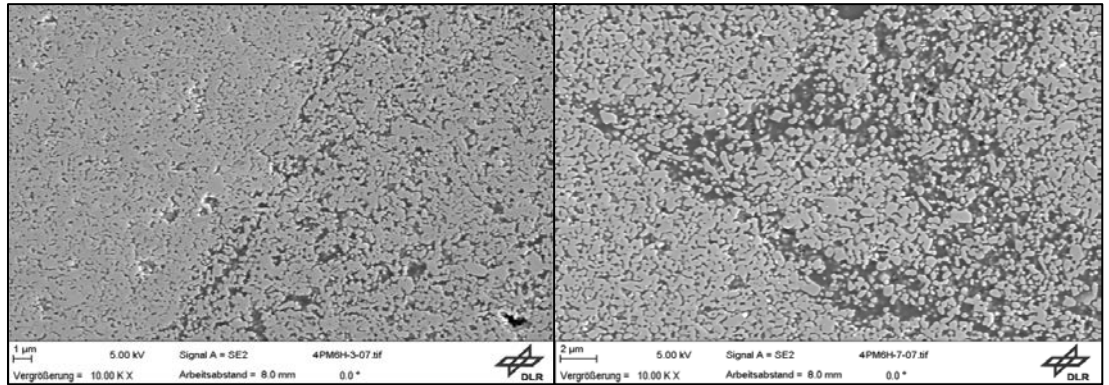


Abbildung 27: CT3000SG 1300°C aus RSK (links) aus TM (rechts); 10000x

4.1.4. Brennschwindung Matrix

Eine Übersicht der Brennschwindung aller Pulver im Ausgangszustand und der finalen Schlickern aus TM und RSK sind in Abbildung 28 und Tabelle 9 dargestellt. Weiter Brennschwindungsdiagramme befinden sich im Anhang unter dem Kapitel „Brennschwindung“.

Die Brennschwindung bei 1300°C ist bei allen vier Pulvern nach der Aufbereitung im TM am niedrigsten. Die niedrigste Brennschwindung insgesamt hat NO625-31 aus dem TM. Die höchste Schwindung hat mit 7,82% CT3000SG aus der RSK. Die niedrigere Schwindung des rohen Pulvers im Vergleich zum RSK-Schlicker könnte mit der niedrigeren Sinteraktivität der größeren Partikelgrößen erklärt werden.

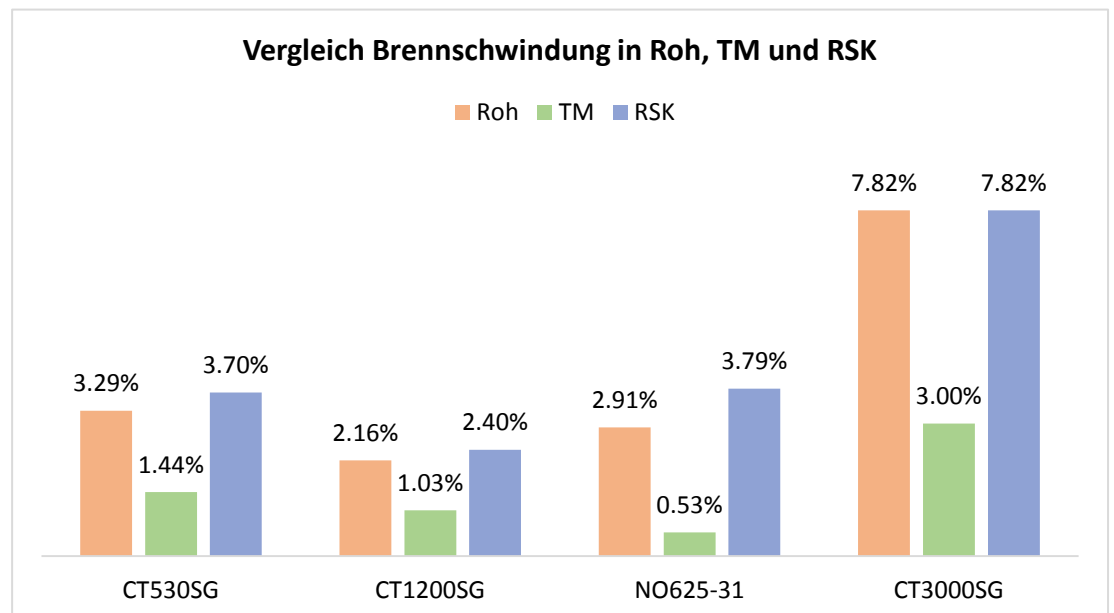


Abbildung 28: Brennschwindungen aller Pulver im Ausgangszustand, TM und RSK

Tabelle 9: Vergleich der Brennschwindung aller Pulver im Ausgangszustand, TM und RSK

Brennschwindung [%] 1300°C				
	CT530SG	CT1200SG	NO625-31	CT3000SG
Ausgangspulver	3,92	2,16	2,91	7,82
TM	1,44	1,03	0,53	3,00
RSK	3,70	2,40	3,79	7,82

4.2. CMCs

4.2.1. Mechanische und physikalische Eigenschaften

Die geprüften mechanischen und physikalischen Eigenschaften der hergestellten CMCs sind in Tabelle 10 und Tabelle 11 aufgelistet. Die Prüfprotokolle der 3-Punkt-Biegeprüfungen befinden sich im Anhang.

Die Untersuchungen an den Proben aus dem TM haben ergeben, dass W-04 aus CT3000SG die geringste offene Porosität hat. Die höchste offene Porosität und niedrigste Rohdichte hat W-02 aus CT1200SG. Dementsprechend gering sind die mechanischen Eigenschaften in der Festigkeit bei ca. 130 MPa und ca. 68 GPa im E-Modul. Die Rohdichte von W-01 aus CT530SG und W-03 aus NO625-31 liegen etwas darunter. Die höchsten Rohdichten haben W-01 und W-04 mit entsprechend hohen mechanischen Eigenschaften von um die 244 MPa in der Festigkeit und ca. 109 GPa und 105 GPa im E-Modul. Der Faservolumengehalt betrug bei allen Proben aus dem TM $39\% \pm 2$.

Tabelle 10: Wasseraufnahme, Rohdichte und offene Porosität aller CMC-Proben aus TM

Wicklung	W-01 CT530SG	W-02 CT1200SG	W-03 NO625-31	W-04 CT3000SG
Wasseraufnahme [%]	8,88	10,09	9,68	6,90
Rohdichte [g/cm ³]	2,94	2,84	2,87	3,05
Offene Porosität [%]	26,07	28,70	27,75	21,05
3-PB Festigkeit [MPa] (45° Faserorientierung)	244 ± 28	130 ± 12	170 ± 18	244 ± 17
E-Modul [GPa]	109 ± 5	68 ± 4	79 ± 3	105 ± 5

Die Untersuchungen an den Proben aus der RSK haben ergeben, dass W-08 aus CT3000SG ebenfalls die geringste offene Porosität und die höchste Rohdichte hat. Danach folgt W-06 aus CT1200SG mit einer etwas höheren offenen Porosität und geringeren Rohdichte. Dennoch hat W-06 aus CT1200SG auch hier mit ca. 167 MPa in der Festigkeit und ca. 86 GPa im E-Modul die geringsten mechanischen Werte. W-05 aus CT530SG und W-07 aus NO625-31 liegen mit der Rohdichte und offenen Porosität dazwischen. W-05 hat ähnliche mechanische Eigenschaften wie W-08, wobei das E-Modul bei W-08 höher ist. W-07 erzielte mit ca. 237 MPa in der Festigkeit und ca. 114 GPa im E-Modul die höchsten Werte bei den

mechanischen Eigenschaften. Der Faservolumengehalt betrug bei den Proben aus der RSK $43\% \pm 2$.

Tabelle 11: Wasseraufnahme, Rohdichte und offene Porosität aller CMC-Proben aus RSK

Wicklung	W-05 CT530SG	W-06 CT1200SG	W-07 NO625-31	W-08 CT3000SG
Wasseraufnahme [%]	8,81	7,73	9,01	7,06
Rohdichte [g/cm ³]	2,94	3,04	2,92	3,10
offene Porosität [%]	25,89	23,48	26,32	21,91
3-PB Festigkeit [MPa] (45° Faserorientierung)	217 ± 11	167 ± 6	237 ± 10	219 ± 16
E-Modul [GPa]	104 ± 7	86 ± 10	114 ± 5	116 ± 3

4.2.2. Brennschwindung CMCs

Die Ergebnisse der Brennschwindung der CMCs sind in Abbildung 29 und Abbildung 30 dargestellt.

Die Brennschwindung von W-03 ist am geringsten und die von W-01 am höchsten. Der Wert 0.19 % bei W-02 weicht stark von den anderen Schwindungen. Es wird vermutet, dass es sich hierbei um einen Messfehler handeln könnte, da die Abweichung nicht anderweitig erklärt werden kann. W-04 befindet sich im mittleren Bereich. Die größte Schwindung hat W-01 und ist in beide Richtungen gleichmäßig. Die Schwindung ist radial immer höher oder gleich.

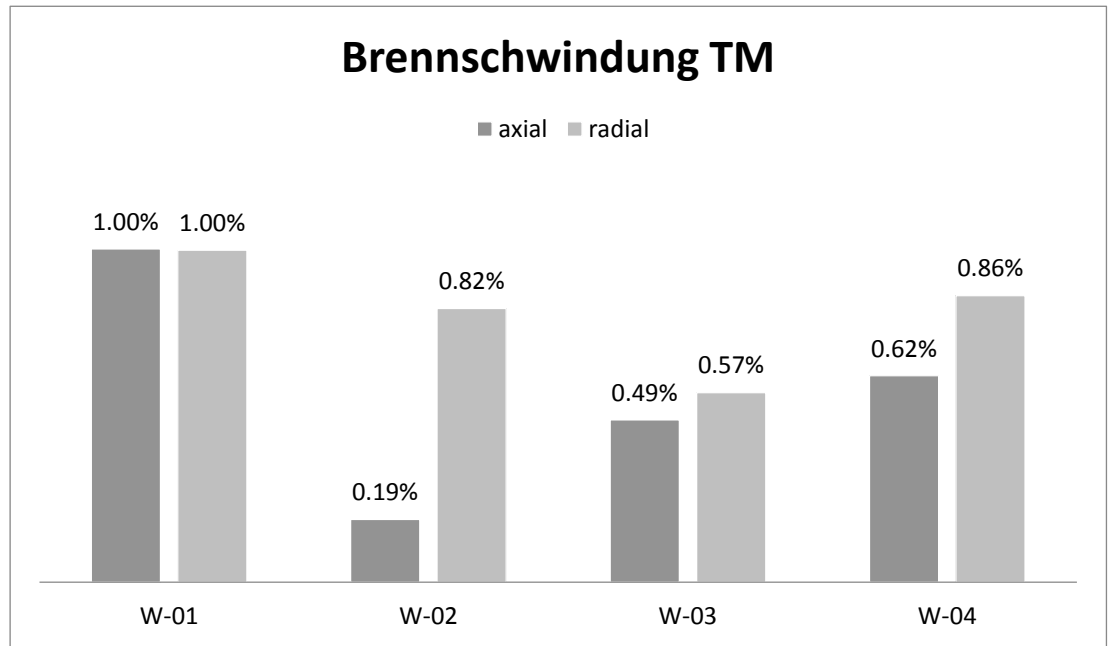


Abbildung 29: Brennschwindung der CMCs aus TM in axialer und radialer Richtung

Die Brennschwindung ist bei W-07 insgesamt am höchsten, wobei die Schwindung von W-08 nur minimal geringer ist. Danach folgt W-05 und dann mit der geringsten Brennschwindung. Die Abstufungen zwischen den Schwindungen sind sehr gering. Die Schwindung ist auch hier allgemein radial höher, außer bei W-07.

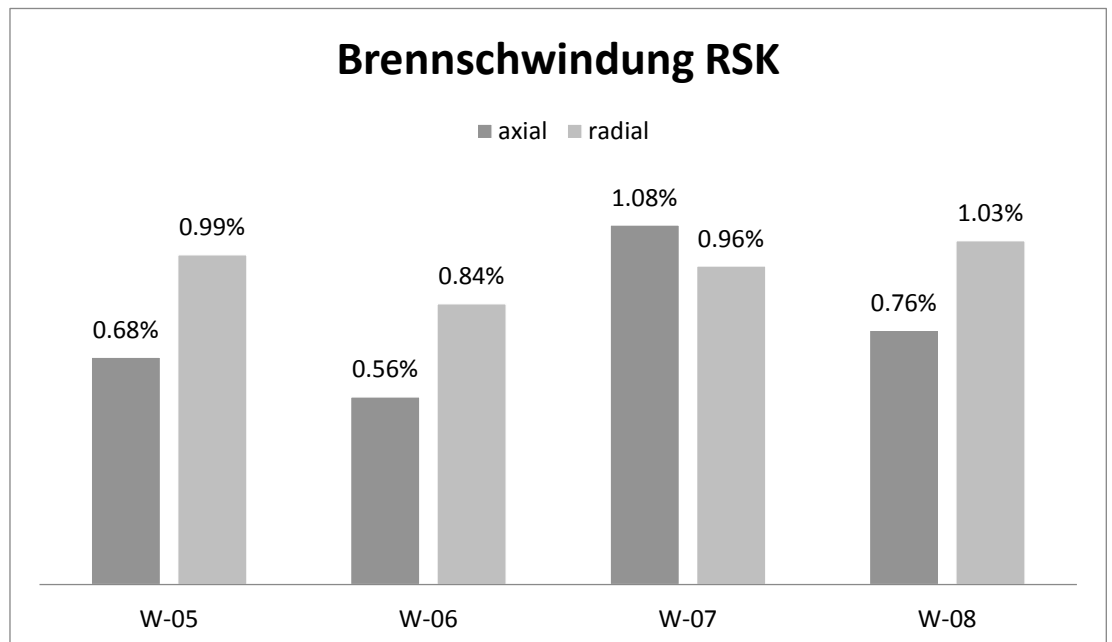


Abbildung 30: Brennschwindung der CMCs aus RSK in axialer und radialer Richtung

5. Diskussion

Ziel dieser Arbeit war es, das Potential von vier kommerziell erhältlichen Ausgangspulvern für die Schlickerherstellung als mögliche Alternative zu dem bestehenden Standardschlicker für den CMC-Werkstoff WHIPOX zu evaluieren. Neben vergleichbar guten Eigenschaften, waren auch die direkte und leichte Verarbeitung der Ausgangspulver entscheidende Auswahlkriterien. In den nachfolgenden Kapiteln sollen deshalb die erzielten Ergebnisse mit dem bestehenden Standardmaterial verglichen und hinsichtlich ihres Anwendungspotentials diskutiert werden.

5.1. Vergleich neuer Schlicker mit Standardschlicker

Die Eigenschaften des Referenzschlickers mit der internen Bezeichnung A_524 im Vergleich zu den Ergebnissen sind in Tabelle 12 aufgezeigt. Eine REM-Aufnahme aus A_524 hergestellten CMC (WHIPOX) ist in Abbildung 31 zu sehen.

Tabelle 12: Schlickereigenschaften von A_524 im Vergleich zu den Ergebnissen

	D50 [μm]	Viskosität [mPas]			Brennschwindung bei 1300°C [%]
		1 s ⁻¹	10 s ⁻¹	100 s ⁻¹	
A_524 - RSK	0,15	9460	1330	246	1,91
CT530SG -TM	0,25	1880	302	69	1,44
CT1200SG -TM	2,72	3300	578	161	1,03
NO625-31 - TM	0,25	1410	241	59	0,53
CT3000SG -TM	0,16	3530	525	104	3,00
CT530SG -RSK	0,27	1550	251	58	3,70
CT1200SG -RSK	1,16	1300	211	51	2,40
NO625-31 - RSK	0,27	914	169	47	3,79
CT3000SG -RSK	0,17	3130	462	90	7,82

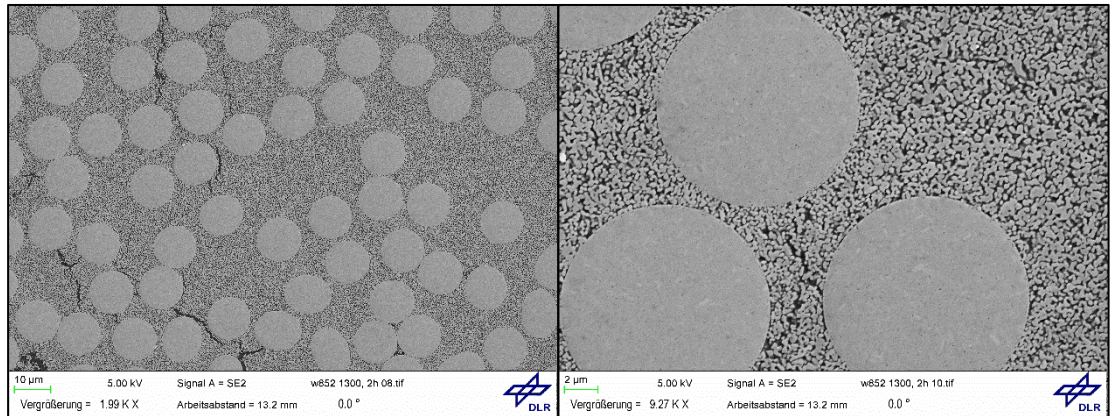


Abbildung 31: CMC mit Referenzschlicker A_524: 2000x (links), 10000x (rechts)

Im folgenden Abschnitt werden die Eigenschaften der untersuchten Pulver und die daraus hergestellten Schlicker gegen die Eigenschaften des Standardschlickers diskutiert.

Der Standardschlicker A_524 wird in der Ringspaltkugelmühle aufbereitet. Bei der Aufbereitung kommt es zur vermehrten Staubbildung und Koagulation des Schlickers im Rühraggregat. Dadurch kann das Pulver nur sehr langsam (Zugabedauer ca. 50 min) eingefüllt werden, was die Herstellung sehr zeitaufwendig macht. Bei der Aufbereitung der untersuchten Pulver in der Ringspaltkugelmühle kam es hingegen nur zu wenig Staubbildung und beim Einfüllen der Pulver in den Vormischbehälter haben sich keine Agglomerate gebildet. Das Einrühren des Pulvers dauerte zwischen 5 und 10 Minuten. Die Endpartikelgröße mit dieser Aufbereitungsmethode wurde innerhalb von 120 Minuten erreicht. Die Mahlzeit ist vergleichbar mit der üblichen Mahldauer des Standardschlickers A_524.

Die Aufbereitung im TM zeigte hinsichtlich des D50-Werts der untersuchten Pulver kaum Unterschiede zu der Aufbereitung in der RSK, außer bei CT1200SG (Tabelle 12). Anhand der Vergrößerung des D50-Wertes könnte man annehmen, dass die Partikelgrößen größer geworden sind. Da das Partikelgrößenmessgerät die Partikelgrößen mittels Lichtstreuungseffekt berechnet, könnte es sein, dass Partikel agglomeriert sind und als größere Partikel berechnet worden sind. Die Partikelgrößen waren bei den anderen Pulvern nach der Aufbereitung im TM minimal feiner als nach der Aufbereitung in der RSK. Die Partikelgrößenverteilung von CT3000SG nach Aufbereitung im TM und RSK sind mit der Partikelgrößenverteilung des Standardschlickers A_524 nahezu vergleichbar (Abbildung 32).

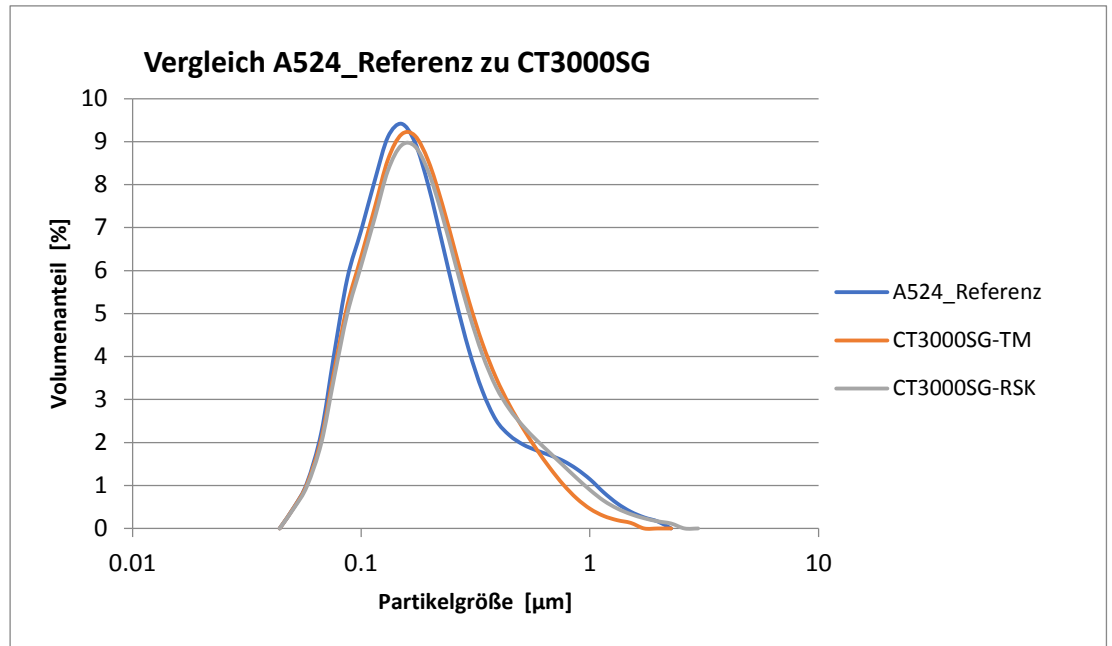


Abbildung 32: Vergleich des Standardschlickers zu CT3000SG

Der Verlauf der Fließkurven aller Schlicker sind mit der Fließkurve des Schlickers A_524 vergleichbar, liegen aber auf einem etwas niedrigeren Viskositätsniveau (Abbildung 33).

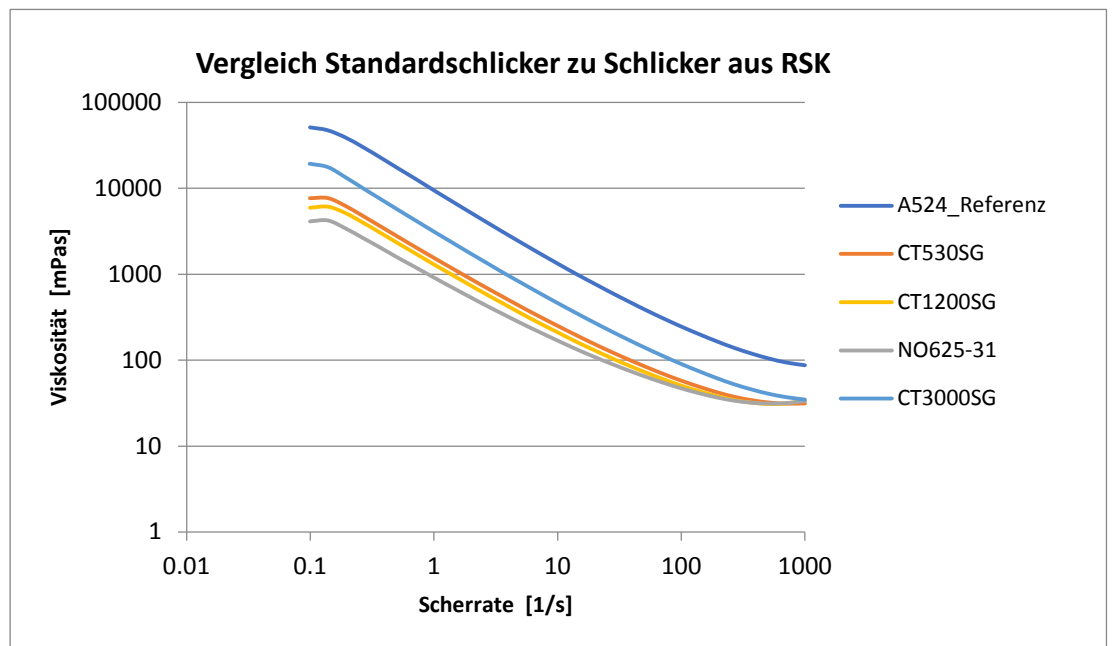


Abbildung 33: Vergleich der Viskosität des Standardschlickers zu Schlickern aus RSK

Es konnte beobachtet werden, dass sich die etwas höherviskosen Schlicker aufgrund der besseren Haftung an den Fasern im Wickelprozess etwas besser verarbeiten ließen.

Die mikrostrukturellen Untersuchungen zeigten die Gefüge der untersuchten Pulver im direkten Vergleich zur Aufbereitungsmethode. Zu erkennen waren unterschiedlich stark agglomerierte Bereiche mit deutlich unterschiedlichen Gefügestrukturen. Ähnlichkeit mit dem Gefüge von A_524 (Abbildung 31, rechts) konnte bei dem Material CT3000SG (Abbildung 27) festgestellt werden. Hier sind ausgeprägte Sinterhalsbildung und weiche, abgerundete Kanten des Gefüges sichtbar während bei den anderen Materialien durchaus noch kantige Gefügestrukturen zu erkennen sind. Die abgerundeten Partikel und Sinterhalsbildung des Gefüges von CT3000SG lassen auf eine gute Sinteraktivität auf Grund der Feinheit der Partikel schließen. Dies konnte durch die Ergebnisse der Schwindungsuntersuchungen mit etwa 7,8%, nach Aufbereitung in der Ringspaltkugelmühle, bestätigt werden. Zu bemerken ist allerdings, dass die Schwindung des CT3000SG Schlickers nach Aufbereitung im Taumelmischer, trotz fast identischer Partikelgrößenverteilung im Vergleich mit dem RSK-Schlicker, nur noch etwa 3 % beträgt (Abbildung 28). Die geringe Schwindung des TM-Schlickers könnte mit dem ZrO_2 -Abrieb der Mahlkörper zusammenhängen, der die Sinteraktivität hemmt. Ein solcher Einfluss von feindispersen ZrO_2 wurde auch schon für die früheren Standardschlicker beobachtet [6]. Dieses Phänomen kann auf alle im TM aufbereiteten Schlicker zutreffen, die alle deutlich geringere Schwindung haben als die in der RSK aufbereiteten Schlicker. Der ZrO_2 - Abrieb ist auf den REM-Bildern teilweise in Form kleiner weißer Punkte in der Matrix erkennbar.

5.2. Vergleich der mechanischen Eigenschaften und Brennschwindung mit WHIPOX

Aufgrund der vielen verschiedenen Herstellungsparameter der Schlicker, wie Unterschiede im Aufbereitungsverfahren, Mahlmedien und Anzahl der Lagen in der Wicklung werden nachfolgend nur die hergestellten CMCs in derselben Aufbereitungsart untereinander diskutiert. Die mechanischen Eigenschaften von WHIPOX aus Al_2O_3 als Referenzmaterial sind in Tabelle 13 aufgelistet und den Eigenschaften der hier untersuchten CMC-Varianten gegenübergestellt.

Tabelle 13: Vergleich untersuchter Eigenschaften WHIPOX (Al_2O_3) zu hergestellten CMCs

	3-PB Festigkeit (45° Faser- orientierung) [MPa]	E-Modul [GPa]	Brenn- schwindung 1300°C [%]	Offene Porosität [%]	Faservolu- mengehalt [%]
WHIPOX (Al_2O_3)	245 ± 20	108 ± 5	0,9 ± 0,2	24	44 ± 2
W-01 (CT530SG-TM)	244 ± 28	109 ± 5	1,00	26,07	39 ± 2
W-02 (CT1200SG-TM)	130 ± 12	68 ± 4	0,50	28,70	39 ± 2
W-03 (NO625-31-TM)	170 ± 18	79 ± 3	0,53	27,75	39 ± 2
W-04 (CT3000SG-TM)	244 ± 17	105 ± 5	0,74	21,05	39 ± 2
W-05 (CT530SG-RSK)	217 ± 11	104 ± 7	0,84	25,89	43 ± 2
W-06 (CT1200SG-RSK)	167 ± 6	86 ± 10	0,70	23,48	43 ± 2
W-07 (NO625-31-RSK)	237 ± 10	114 ± 5	1,02	26,32	43 ± 2
W-08 (CT3000SG-RSK)	219 ± 16	116 ± 3	0,90	21,91	43 ± 2

Bei den CMC's, die mit Schlickern aus dem TM hergestellt wurden erreichte W-04 mit 3,05 g/cm³ die höchste Dichte und geringste offene Porosität mit 21,05%. Das liegt an der hohen Feinheit des Pulvers, wodurch eine hohe Sinteraktivität entsteht und die Matrix relativ dicht sintert. Die höchste offene Porosität hat W-02 mit 28,70% da es die größten Partikelgrößen hat und die Sinteraktivität daher entsprechend gering ist. Das spiegelt sich wiederum in der Biegefestigkeit von 130± MPa und dem E-Modul von 68± GPa wieder, die hier bei W-02 am geringsten ist. Die offene Porosität von W-01 und W-03 liegen dazwischen, wobei die offene Porosität von W-01 etwas geringer ist, was wiederum an der

höheren Feinheit der Partikelgrößen liegt. Mit 244 MPa in der Biegefestigkeit und 109 GPa und 105 GPa im E-Modul erreichen W-01 (CT530SG) und W-04 (CT3000SG) die höchsten Werte und sind mit WHIPOX vergleichbar (Tabelle 13). Die Biegefestigkeit und E-Modul von W-03 sind mit 170 MPa 79 GPa relativ niedrig. Die Rohdichte war bei W-03 auch relativ gering, was sich wiederum negativ auf die Festigkeit ausgewirkt haben könnte. Der Faservolumengehalt befindet sich bei allen Proben im Bereich von $39\% \pm 2$. Damit liegen die Proben, die mit dem TM-Schlicker gewickelt wurden etwas unter dem Wert ca. 44% des WHIPOX Referenzmaterials. Mit einem höheren Faservolumengehalt könnten die Biegefestigkeiten von CMCs mit CT3000SG Matrix noch erhöht werden.

Die höchsten Biegefestigkeiten (217 – 237 MPa) und E-Moduln (104 - 116 GPa) konnten an CMC's mit Matrices aus CT530SG, CT3000SG und NO625-31 erzielt werden, die mit der Ringspaltkugelmühle aufbereitet wurden. Das CMC, das mit CT1200SG aufbereitet wurde liegt mit 167 MPa Biegefestigkeit und einem E-Modul von 86 GPa deutlich darunter. Eine Erklärung für die deutlich niedrigeren Werte könnte die deutlich gröbere Partikelgrößenverteilung ($D_{50} \text{ TM} = 2,7 \mu\text{m}$ und $\text{RSK} = 1,16 \mu\text{m}$) sein im Vergleich zu den deutlich niedrigeren D_{50} Werten, deutlich $< 1 \mu\text{m}$, der anderen Materialien. Die größeren Partikel haben weniger Sinteraktivität und binden dadurch weniger an die Fasern an was sich in der niedrigen Festigkeiten niederschlägt, Die REM Aufnahmen der CT1200SG Matrices wirken im Vergleich zu den anderen Materialien etwas poröser, was den niedrigeren E-Modul erklärt.

Der Faservolumengehalt liegt bei allen Proben mit RSK-Matrices bei $43\% \pm 2$ und ist damit vergleichbar mit WHIPOX. Die Biegefestigkeit von W-07 kommt der Biegefestigkeit von WHIPOX sehr nahe, mit einem etwas höheren E-Modul.

Die Brennschwindung der CMCs ist im Vergleich zur Brennschwindung der reinen Matrix wesentlich geringer (vgl. Tabelle 12 und Tabelle 13), da die Schwindung durch die durchkreuzenden Fasern vermindert wird [6]. Die Schwindungen von W-01 - W-03 schwinden verhältnismäßig zu den Schwindungen der reinen Matrix. W-04 fällt wesentlich geringer im Vergleich zur reinen Matrix aus. Die auffällig geringe Schwindung von W-02 in axialer Richtung (Abbildung 29) ist vermutlich ein Messfehler. Die Schwindung aller anderen TM-Matrix CMCs in radialer Richtung ist höher oder ungefähr gleich zur axialen Richtung. Dies könnte daran liegen, dass die Wicklung nicht ganz genau in 45° auf dem Wickelkern aufliegt. Zudem liegen unterschiedliche Messlängen in den Richtungen vor, was zusätzlich

zu Abweichungen führen kann. Das trifft auch auf die Schwindungen der CMCs mit RSK-Schlickern zu. Alle Schwindungen der CMCs aus dem TM-Schlicker liegen mit nur geringen Abweichungen im Bereich der Schwindung von WHIPOX. Die Schwindungen von W-05 – W-07 schwinden verhältnismäßig zu den Schwindungen der reinen Matrix. W-08 fällt wesentlich geringer im Vergleich zur reinen Matrix aus, da sie durch die Fasern stark aufgehalten wird. Alle Schwindungen der CMCs aus dem RSK-Schlicker liegen mit nur geringen Abweichungen im Bereich der Schwindung von WHIPOX.

Die CMCs mit CT1200SG Matrix (W-02 und W-06) schneiden in den mechanischen Eigenschaften bei beiden Aufbereitungsverfahren am schlechtesten ab. Die besten Ergebnisse konnten an CMCs mit Matrices aus CT3000SG, CT530SG und NO625-31 erzielt werden. Alle drei Materialien liefern mit WHIPOX vergleichbare 3-Punkt-Biegefestigkeiten und E-Moduln bei teilweise niedrigeren Faservolumengehalten.

6. Zusammenfassung & Fazit

Zunächst ließen sich alle Pulver in den beiden hier untersuchten Aufbereitungsverfahren schnell und weitestgehend staubfrei zu Schlickern verarbeiten. Die Partikelgrößen des Schlickers aus CT3000SG sind bei beiden Aufbereitungsmethoden fast identisch mit den Partikelgrößen des Referenzschlickers A_524. Auch bei der Viskosität kommt das CT3000SG dem Referenzschlicker am nächsten. Die Viskosität aller Schlicker war bei allen Pulvern dennoch deutlich unter der Viskosität des Referenzschlickers, daher könnte man den Feststoffgehalt für weitere Versuche gegebenenfalls noch erhöhen. Durch die Erhöhung des Feststoffgehaltes könnte die Sinterschwindung noch verringert und die mechanischen Eigenschaften weiter verbessert werden. Das Pulver CT1200SG zeigte bei den mechanischen Prüfungen als CMC W-02 und W-06 deutlich geringere Werte und kann vernachlässigt werden.

Die besten mechanischen Eigenschaften ergaben konnten mit den Pulvern CT530SG (W-01), CT3000SG (W-04) und NO625-31 (W-07) erzielt werden. W-01 und W-04 haben nahezu die selben mechanischen Eigenschaften in der Biegefestigkeit und E-Modul wie WHIPOX. W-07 hatte eine etwas geringere Festigkeit, dafür aber einen höheren E-Modul als das Referenzmaterial. Vergleicht man die REM-Bilder, so fällt auch auf, dass die Gefüge des CT3000SG dem Gefüge des A_524 in der Mikrostruktur am ähnlichsten ist. CT3000SG lieferte sehr zufriedenstellende Ergebnisse und sollte weiter untersucht werden. Aber auch CT530SG und NO625-31 haben ein Potential für weitere Untersuchungen.

Für die weiteren Untersuchungen sollten die Aufbereitungsmethoden beibehalten und die Mahlmedien (Mahlkugelgröße und Materialien) variiert werden, um bessere Vergleiche mit WHIPOX ziehen zu können. Wie schon zuvor erwähnt, sollte man den Feststoffgehalt erhöhen, um die Schwindung zu verringern. Um bessere Rückschlüsse aus den reinen Matrixproben ziehen zu können sollten REM-Bilder von schlickergegossenen Proben gemacht werden, die dann vermutlich keine Agglomerate enthalten. Für weitere mechanische Untersuchungen sollten auch Platten mit 16 Lagen aus den TM-Schlickern hergestellt werden, um vergleichbare Werte zu erhalten. Dann sollten an den CMCs mechanische Prüfungen in Faserorientierung durchgeführt werden, um auch dort die mechanischen Eigenschaften zu ermitteln. Zudem wurden Platten bei niedrigeren Temperaturen gesintert, die aus zeitlichen Gründen nicht weiter untersucht wurden. Hier sollten auch noch die mechanischen Eigenschaften geprüft werden, um herauszufinden, ob eine niedrigere Sintertemperatur ausreichend wäre. Zum einen würde dadurch die Herstellung von CMCs zusätzlich energieeffizienter werden und zum anderen würden die Fasern durch die niedrigeren Temperaturen weniger stark thermisch belastet was zu besseren mechanischen Eigenschaften führen könnte.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Quasiduktiles Verhalten von CMC.....	7
Abbildung 2: Verstärkungsmechanismen in ox/ ox CMC	8
Abbildung 3: Herstellung WHIPOX Schema.....	9
Abbildung 4: Viskositätsverhalten von Flüssigkeiten	11
Abbildung 5: Thixotropes und nicht-thixotropes Verhalten von Flüssigkeiten.....	12
Abbildung 6: Partikelgrößenverteilung der Pulver im Ausgangszustand gemessen	14
Abbildung 7: Partikelgrößenverteilung nach Aufbereitung mit der Planetenkugelmühle.....	16
Abbildung 8: Taumelmischer	17
Abbildung 9: Ringspaltkugelmühle	18
Abbildung 10: Schematischer Aufbau einer Ringspaltkugelmühle.....	19
Abbildung 11: Partikelgrößenmessgerät „Horiba LA-960“	21
Abbildung 12: Rheometer Anton Paar „MCR 102“.....	22
Abbildung 13: Biegebruchversuch, vor und nach Versagend der Probe	27
Abbildung 14: Probenorientierung (Faserorientierung: links $\pm 45^\circ$, rechts $0-90^\circ$) und Bezeichnung in Platte W1707C.....	28
Abbildung 15: Messpunkte zur Messung der Brennschwindung	28
Abbildung 16: Vergleich der finalen Schlicker nach Aufbereitung in TM	31
Abbildung 17: Vergleich der finalen Schlicker nach Aufbereitung in RSK	31
Abbildung 18: Verlauf der Viskosität aller Schlicker in TM.....	32
Abbildung 19: Verlauf der Viskosität aller Schlicker in RSK.....	32
Abbildung 20: CT530SG 1300°C aus RSK (links) aus TM (rechts); 1000x.....	34
Abbildung 21: NO625-31 1300°C aus TM (links), CT3000SG 1300°C aus TM (rechts); x1000.....	34
Abbildung 22: CT1200SG 1300°C aus RSK (links), CT3000SG aus RSK (rechts).....	35
Abbildung 23: CT530SG 1300°C aus RSK (links) aus TM (rechts); 10000x.....	36
Abbildung 24: CT1200G 1300°C aus RSK (links) aus TM (rechts); 10000x.....	36
Abbildung 25: NO625-31 1300°C aus RSK (links) aus TM (rechts); 1000x.....	37
Abbildung 26: NO625-31 1300°C aus RSK (links) aus TM (rechts); 10000x.....	37
Abbildung 27: CT3000SG 1300°C aus RSK (links) aus TM (rechts); 10000x.....	38
Abbildung 28: Brennschwindungen aller Pulver im Ausgangszustand, TM und RSK	39
Abbildung 29: Brennschwindung der CMCs aus TM in axialer und radialer Richtung	42
Abbildung 30: Brennschwindung der CMCs aus RSK in axialer und radialer Richtung.....	42
Abbildung 31: CMC mit Referenzschlicker A_524: 2000x (links), 10000x (rechts).....	44

Abbildung 32: Vergleich des Standardschlickers zu CT3000SG	45
Abbildung 33: Vergleich der Viskosität des Standardschlickers zu Schlickern aus RSK.....	45

Literaturverzeichnis

- [1] Christian Potzernheim-Zenkel, Hannes Kühl, Arne Rüdinger; *Technische Keramiken – Werkstoffe für extreme Bedingungen*; Bayern Innovativ; DGM im Blickpunkt, 2017, S.6
- [2] Dietmar Koch, Bernd Mainzer; *Faserverbundkeramik – Hochleistungswerkstoffe für extreme Anwendungen*; Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt; DGM im Blickpunkt, 2017, S.54 ff.
- [3] D. Nestler; *Verbundwerkstoffe - Werkstoffverbunde*; Habilitationsschrift, 2012, Kap. 2.1 (D.2), S.188 ff.
- [4] Martin Schmücker; *Faserverstärkte keramische Werkstoffe: Leichtbauwerkstoffe für hohe Temperaturen*; Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt; TUContact, Bd. 14.2004, S. 63-68
- [5] WPX; Broschüre-WPX
- [6] Nicht-Veröffentlichte interne Information; DLR
- [7] Salmang Scholze Auflage 7; *Rheologische Eigenschaften keramischer Suspensionen*; Kap. 7.3.1.1.4, S.578 ff.
- [8] Herstellerangaben ALMATIS bzw. Nabaltec; Produktdatenblatt des jeweiligen Materials
- [9] Herstellerangaben WAB; Produktdatenblatt Taumelmischer
- [10] Herstellerangaben Retsch; Broschüre LA960; 980.2002/D-10-2016
- [11] <http://www.seilnacht.com/versuche/dichteb.html>
- [12] DIN EN 658-3; Mechanische Eigenschaften von keramischen Verbundwerkstoffen bei Raumtemperatur
- [13] Jan Roßdeutscher; *Entwicklung eines Mullit-Schlickers zur Herstellung von faserverstärkten Oxidkeramiken*; Master-Thesis, 2017, S.53
- [14] Salmang-Scholze Auflage 7; *Elektrokinetische Eigenschaften und Schlickerstabilität*; Kap. 7.3.1.1.3, S.573 ff.
- [15] Anton Paar; *Basics of Rheometry*
- [16] Produktbroschüre; Frymakoruma Ringspaltkugelmühle; FRY_DE_MS_0414

- [17] J. Göring, S. Hackemann, B. Kanka; *WHIPOX: Ein faserverstärkter oxidkeramischer Werkstoff für Hochtemperatur - Langzeitanwendungen*; Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 2007, 38, No. 9
- [18] B. Meier, G. Grathwohl, Karlsruhe; M. Spallek, W. Pannhorst, Mainz; *Sol-Gel-Beschichtungen keramischer Fasern für Composite mit keramischer Matrix*; Keramik in Wissenschaft und Praxis: Verstärkung keramischer Werkstoffe, 1992, S.197-198
- [19] Martin Schmücker, Peter Mechnich; *All-Oxide Ceramic Matrix Composites with porous Matrices*; Ceramic Matrix Composites, 2008, Kap. 9, S.205 ff.
- [20] Thomas G. Mezger, *Kap.: Fließverhalten und Viskosität; Kap. 3.: Rotationsversuche*; Das Rheologie Handbuch, 2010, 23 ff.

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit in allen Teilen selbstständig verfasst, mich anderer als der angegebenen Hilfsmittel nicht bedient, Entnahmen (Texte, Illustrationen, Zahlenmaterialien, Kopien, usw.) aus den benutzten Quellen besonders kenntlich gemacht und eine Arbeit des gleichen Gegenstandes im Rahmen einer anderen Ausbildung oder Prüfung nicht gefertigt habe. Ich bin damit einverstanden, dass meine Arbeit in die Schulbücherei aufgenommen wird.

Ort, Datum

Unterschrift

Köln, 15.06.2018
